

DOCKET NO.: 263162US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Robert PARKER, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/07201

INTERNATIONAL FILING DATE: July 4, 2003

FOR: COMPOSITION FOR PRODUCING A HEAT-INSULATING COATING

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

**COUNTRY**  
Germany

**APPLICATION NO**  
102 30 388.6

**DAY/MONTH/YEAR**  
05 July 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/07201. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number  
**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)



REQU 15 AOUT 2003

OMPI PCT  
Rec'd PCT/PTO 22 DEC 2004

10/518711

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 30 388.6

**Anmeldetag:** 5. Juli 2002

**Anmelder/Inhaber:** BASF AG, Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Zusammensetzung zur Herstellung einer Wärme-  
isolationsbeschichtung

**IPC:** C 08 L, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 30. Juni 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

Jerofsky

## Zusammensetzung zur Herstellung einer Wärmeisolationsbeschichtung

5

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zur Herstellung einer Wärmeisolationsbeschichtung, die wenigstens eine Strahlung absorbierende Verbindung und wenigstens eine IR-Reflektor-Komponente umfasst, eine Wärmeisolationsbeschichtung, die diese orientierte, gehärtete Zusammensetzung umfasst, und ein Verfahren zu deren Herstellung.

15 Das Problem der Abschirmung von Wärmestrahlung stellt sich insbesondere bei der Isolation von Wohn-, Büro- oder Industriebauten, insbesondere bei solchen mit großzügigen Fensterflächen, aber auch bei Transportmitteln, wie Autos und öffentlichen Verkehrsmitteln.

20

Es ist bekannt, zur Wärmeisolation, insbesondere zur Abschirmung von Wärmestrahlung im Wellenlängenbereich zwischen 800 nm und 2000 nm, Materialien einzusetzen, die Wärmestrahlung weitgehend reflektieren. Derartige Materialien können beispielsweise cholesterische IR-reflektierende Schichten sein.

Beim Erwärmen formanisotroper Stoffe können flüssigkristalline Phasen, sogenannte Mesophasen, auftreten. Die einzelnen Phasen unterscheiden sich durch die räumliche Anordnung der Molekülschwerpunkte einerseits sowie durch die Molekülanordnung hinsichtlich der Längsachsen andererseits (G.W. Gray, P.A Winsor, Liquid Crystals and Plastic Crystals, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1974).

35 Die nematisch flüssigkristalline Phase zeichnet sich durch Parallelorientierung der Molekül-Längsachsen aus (eindimensionaler Ordnungszustand). Unter der Voraussetzung, dass die nematische Phase aufbauenden Moleküle chiral sind, entsteht eine sogenannte chirale nematische (cholesterische) Phase, bei der die Längsachse der Moleküle eine zu ihr senkrechte, helixartige Überstruktur ausbilden (H. Baessler, Festkörperprobleme XI, 1971). Als Ganghöhe bezeichnet man den Abstand zwischen zwei gedachten Schichten mit identischer Ausrichtung der Moleküllängsachsen.

45 NAE 449/2001

Ka/58/712/sk

5. Juli 2002

## 2

Der chirale Molekülteil kann sowohl im flüssigkristallinen Molekül selbst vorhanden sein als auch als Dotierstoff zur nematischen Phase gegeben werden, wodurch die chiral nematische Phase induziert wird. Dieses Phänomen wurde zuerst an Cholesterolderivaten untersucht (z.B. H. Baessler, M. M. Labes, J. Chem. Phys. 52, 631 (1970)). Durch Änderung der Konzentration eines chiralen Dotierstoffes kann die Ganghöhe und damit der Wellenlängenbereich selektiv reflektierter Strahlung einer chiralen nematischen Schicht variiert werden.

10

Die chiral nematische Phase hat besondere optische Eigenschaften: eine hohe optische Rotation sowie einen ausgeprägten Zirkulardichroismus, der durch Selektivreflektion von zirkular polarisiertem Licht innerhalb der chiral nematischen Schicht entsteht.

15 Solche chiral nematischen Systeme bieten für eine praktische Anwendung interessante Möglichkeiten.

Transparente Wärmeisulationsbeschichtungen sind bekannt. So beschreibt die EP-A-727306 ein laminiertes Glas, das aus zwei Glasplatten und einer dazwischenliegenden Schicht besteht, in der ultrafeine Partikel mit dispergiert sind. Die Zwischenschicht dient zur Wärmeisolierung und UV-Absorption.

Die JP-A-281403/92 beschreibt ein Laminat, das aus einer transparenten Platte und einer Beschichtung, die IR-Strahlung über einen breiten Wellenlängenbereich reflektiert, und aus einem Wellenlängen-Filter aus cholesterischem Flüssigkristall besteht, der Wellenlängen des nahen IR selektiv reflektiert und eine hohe Durchlässigkeit für sichtbares Licht besitzt. Die Verwendung von IR absorbierenden Komponenten ist nicht erwähnt.

Die DE-A-19817069 beschreibt IR-Strahlung reflektierende Farbmittel, die sich aus einem IR-Strahlung reflektierenden cholesterischen flüssigkristallinen Polymeren und lichtabsorbierenden Farbmitteln zusammensetzen. Unter Farbmittel werden Verbindungen verstanden, deren Absorptionsmaximum im Bereich von 350 bis 750 nm liegt. Die Verwendung von Komponenten, die IR-Strahlung absorbieren, wird nicht erwähnt.

40 Die WO-A-99/19267 beschreibt Wärmeisulationsbeschichtungen, die eine oder mehrere cholesterische IR-reflektierende Schichten umfasst. Die Beschichtung ist transparent und farblos. Eine effektive Wärmeisolation erhält man allerdings nur mit mehreren cholesterischen Schichten.

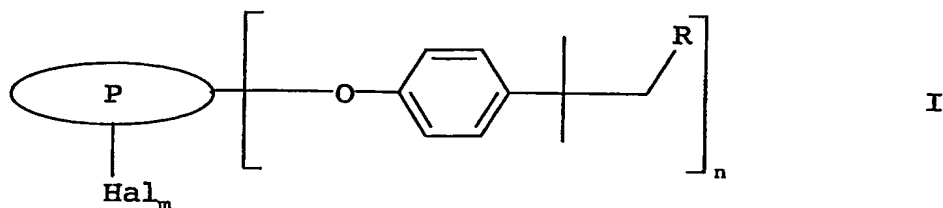
45

## 3

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine möglichst dünne, wirksame, getönte Wärmeisolationsbeschichtung bereitzustellen.

Die Aufgabe wurde durch eine Zusammensetzung zur Herstellung einer Wärmeisolationsbeschichtung gelöst, umfassend

i) wenigstens eine Strahlung absorbierende tert-Alkylphenoxy-substituierte polycyclische Verbindung A der allgemeinen Formel I



worin

20 P für einen gegenüber Basen und Nukleophilen stabilen, gegebenenfalls Arylsubstituenten tragenden, konjugierten polycyclischen Rest steht, der keine Gruppierungen aus der Gruppe -CO-NH-CO-, -COOH und -CO-O-CO- enthält;

25 R für einen C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl-Rest steht, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen, ausgewählt unter -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, -CO- und -SO<sub>2</sub>-, unterbrochen sein kann, wobei die Kohlenstoffkette gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit gleichen oder verschiedenen Resten, ausgewählt unter C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält und/oder aromatisch ist, oder für einen C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl-Rest steht, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen, ausgewählt unter -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, -CO- und -SO<sub>2</sub>- unterbrochen sein kann, wobei das Kohlenstoffgerüst gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl substituiert ist;

40 R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl steht;

Hal für Chlor und/oder Brom steht;

m eine Zahl von 0 bis 15 bedeutet;und

45 n eine Zahl von 1 bis 16 bedeutet, wobei die Summe m + n ≤ 16 ist

und

- ii) wenigstens eine härtbare IR-Reflektor-Komponente B, die
- 5 a) wenigstens ein achirales nematisches polymerisierbares Monomer und wenigstens ein chirales polymerisierbares Monomer;
- b) wenigstens ein cholesterisches polymerisierbares Monomer;
- 10 c) wenigstens ein cholesterisches vernetzbares Polymer; oder
- d) wenigstens ein cholesterisches Polymer in einem polymerisierbaren Verdünnungsmittel
- 15 enthält.

Die IR-Reflektor-Eigenschaft der Komponente B ist darauf zurückzuführen, dass nach dem Orientieren und Härten der Komponente B wenigstens ein Teil der orientierten, durch Polymerisation der

20 Monomere a) oder b) erhältlichen cholesterische Polymere bzw. wenigstens ein Teil der orientierten Polymere c) oder d) eine Ganghöhe der helikalen Überstruktur aufweisen, die einer Wellenlänge im IR-Spektralbereich entspricht.

25 Unter Härten versteht man im Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl die Polymerisation von Monomeren als auch das Vernetzen von Polymeren.

Unter Strahlung absorbierenden Verbindungen A sollen solche ver-

30 standen werden, die im Spektralbereich des Infrarot (IR-Strahlung), d. h. im Spektralbereich mit einer Wellenlänge von  $> 750$  nm bis etwa 1 mm, vorzugsweise von 751 nm bis etwa 2000 nm, und/oder im sichtbaren Spektralbereich, d. h. im Spektralbereich mit einer Wellenlänge von 350 bis 750 nm, vorzugsweise von 550 bis

35 750 nm, und/oder im Spektralbereich des Ultraviolett (UV-Strahlung), d. h. im Spektralbereich mit einer Wellenlänge von 10 nm bis  $< 350$  nm, vorzugsweise von 100 nm bis 349 nm, absorbieren. Vorzugsweise absorbieren die Verbindungen A im Spektralbereich des Infrarot, insbesondere von 751 bis 2000 nm, und/oder im

40 sichtbaren Spektralbereich, insbesondere von 550 bis 750 nm. Besonders bevorzugt absorbieren die Verbindungen A im Spektralbereich des Infrarot, insbesondere von 751 bis 2000 nm, und im sichtbaren Spektralbereich, insbesondere von 550 bis 750 nm.

45 Die Verbindungen A können als Reinsubstanzen oder als Gemische von Stellungsisomeren oder als Stoffgemische eingesetzt werden.

## 5

Die Verbindungen A der Formel I sind beispielsweise in der PCT-Anmeldung PCT/EP 02/03279 beschrieben und basieren auf einem bei den Reaktionsbedingungen gegenüber Basen und Nukleophilen stabilen, konjugierten polycyclischen Rest P. Insbesondere weist der  
15 Rest P keine Gruppierungen aus der Gruppe -CO-NH-CO-, -COOH und -CO-O-CO- auf.

Der Rest P kann Arylsubstituenten tragen, die basisch nicht angreifbar sind, z.B. unsubstituiertes, alkyl- und/oder alkoxysubstituiertes Aryl, insbesondere Phenyl, oder Hetaryl, wie 2-, 3-  
10 und 4-Pyridyl und Pyrimidyl. Diese Arylsubstituenten können entweder direkt an das Ringgerüst oder bei den weiter unten aufgeführten polycyclischen Imiden auch an die Imidstickstoffatome gebunden sein.

15 Der bzw. die tert-Alkylphenoxyreste können bei solchen arylsubstituierten Resten P auch über die Arylsubstituenten an den Rest P gebunden sein, also z.B. bei Diphenyldiketopyrrolopyrrol oder N,N'-Diphenylperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid über die 4-  
20 oder 3,5-Positionen des Phenylrestes.

Vorzugsweise bedeutet P einen basenstabilen Rest aus der Gruppe der Naphthaline, Anthracene, Phenanthrene, Tetracene, Perylene, Terrylene, Quaterrylene, Pentarylene und Hexarylene, Anthrachinone,  
25 Indanthrone, N-substituierten Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimide (im folgenden kurz "Naphthalmonoimide" genannt), N,N'-disubstituierten Naphthalin-1,8:4,5-tetracarbonsäurediimide (kurz "Naphthalimide"), N-substituierten Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimide (kurz "Perylmonoimide"), N,N'-disubstituierten Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimide (kurz "Peryl-  
30 imide"), N,N'-disubstituierten Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimide (kurz "Terrylimide"), N,N'-disubstituierten Quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäurediimide (kurz "Quaterrylimide"), Acridine, Carbazole, Dibenzofurane, Dinaphthofurane, Benzimidazole, Benzthiazole,  
35 Phenazine, Dioxazine, Chinacridone, Metallphthalocyanine, Metallnaphthalocyanine, Metallporphyrine, Cumarine, Dibenzofuranone, Dinaphthofuranone, Benzimidazolone, Indigoverbindungen, Thioindigoverbindungen, Chinophthalone, Naphthochinophthalone und Diketopyrrolopyrrole.

40 Besonders bevorzugt sind dabei Reste P aus der Gruppe der Naphthaline, Chinacridone, Diketopyrrolopyrrole, Dioxazine, Indanthrone, Metallphthalocyanine, Metallnaphthalocyanine, Naphthalmonoimide, Perylmonoimide, Perylimide, Terrylimide und Quaterrylimide, wobei die Metallphthalocyanine, Metallnaphthalocyanine,  
45 Metallporphyrine, Terrylimide und Quaterrylimide ganz besonders

## 6

bevorzugt sind. Davon sind insbesondere die Quatterrylimide bevorzugt.

Die die Verbindungen I charakterisierenden tert-Alkylphenoxyreste sowie die gegebenenfalls zusätzlich vorhandenen Halogenatome können direkt oder, wie oben bereits beschrieben, über gegebenenfalls vorhandene Arylsubstituenten an das Ringgerüst der Reste P gebunden sein. Selbstverständlich können auch beide Bindungsformen in einer Verbindung I auftreten. Größere Reste P, wie Perylmonoimide, Perylimide, Terrylimide und Quatterrylimide, tragen die tert-Alkylphenoxyreste bevorzugt direkt am Ringgerüst oder weisen zumindest direkt gebundene tert-Alkylphenoxyreste zusätzlich zu arylengebundenen tert-Alkylphenoxyresten auf.

Je nach Größe des konjugierten Ringgerüsts enthalten die Verbindungen I mindestens 1 und bis zu 16 (n: 1 bis 16), insbesondere 2 bis 8, tert-Alkylphenoxyreste.

Beispielhaft seien für die besonders bevorzugten Reste P die generell geeigneten und die bevorzugten Bereiche für die Summe m+n genannt: Naphthaline: 1 bis 4, insbesondere 1 bis 2; Chinacridone: 1 bis 8, insbesondere 2 bis 4; Diketopyrrolopyrrole: 1 bis 6, insbesondere 2 bis 4; Dioxazine: 1 bis 8, insbesondere 2 bis 4; Indanthrone: 1 bis 6, insbesondere 2 bis 4; Metallphthalocyanine: 1 bis 16, insbesondere 4 bis 8; Metallnaphthalocyanine: 1 bis 16, insbesondere 8 bis 16; Naphthalmonoimide: 1 bis 4, insbesondere 1 bis 2; Perylmonoimide: 1 bis 6, insbesondere 1 bis 3; Perylimide: 1 bis 8, insbesondere 2 bis 6; Terrylimide: 1 bis 12, insbesondere 2 bis 8; Quatterrylimide: 1 bis 14, insbesondere 2 bis 8.

Weisen die Reste P zusätzliche Arylsubstituenten auf, die nicht zur Bindung der tert-Alkylphenoxyreste dienen, erniedrigt sich natürlich die maximal mögliche Summe m+n entsprechend.

Die tert-Alkylphenoxyreste sowie die gegebenenfalls vorhandenen Hal-Substituenten sind über den Rest P vorzugsweise statistisch verteilt.

Im folgenden sind geeignete Beispiele für die in Formel I auftretenden Reste R und R<sup>1</sup> sowie für deren Substituenten aufgeführt.

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl steht beispielsweise für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl und 2-Methylpentyl. C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl



steht neben diesen Resten weiterhin beispielsweise für Heptyl, 1-Ethylpentyl, Octyl, 2-Ethylhexyl und Isooctyl.

C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O- unterbrochen sein kann, steht beispielsweise für  
2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- und 3-Methoxypropyl, 2- und 3-Ethoxypropyl, 2- und 3-Propoxypropyl, 2- und 3-Butoxypropyl, 2- und 4-Methoxybutyl, 2- und 4-Ethoxybutyl, 2- und 4-Propoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 2- und 4-Butoxybutyl, 4,8-Dioxadecyl, 3,6,9-Trioxadecyl und 3,6,9-Trioxaundecyl.

C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -S- unterbrochen sein kann, steht beispielsweise für  
2-Methylthioethyl, 2-Ethylthioethyl, 2-Propylthioethyl, 2-Isopropylthioethyl, 2-Butylthioethyl, 2- und 3-Methylthiopropyl, 2- und 3-Ethylthiopropyl, 2- und 3-Propylthiopropyl, 2- und 3-Butylthiopropyl, 2- und 4-Methylthiobutyl, 2- und 4-Ethylthiobutyl, 2- und 4-Propylthiobutyl, 3,6-Dithiaheptyl, 3,6-Dithiaoctyl, 4,8-Dithianonyl, 3,7-Dithiaoctyl, 3,7-Dithianonyl, 4,7-Dithiaoctyl, 4,7-Dithianonyl, 2- und 4-Butylthiobutyl, 4,8-Dithiadecyl, 3,6,9-Trithiadecyl und 3,6,9-Trithiaundecyl.

C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -NR<sup>1</sup>- unterbrochen sein kann, steht beispielsweise für  
2-Monomethyl- und 2-Monoethylaminoethyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2- und 3-Dimethylaminopropyl, 3-Monoisopropylaminopropyl, 2- und 4-Monopropylaminobutyl, 2- und 4-Monomethylaminobutyl, 6-Methyl-3,6-diazaheptyl, 3,6-Dimethyl-3,6-diazaheptyl, 3,6-Diazaoctyl, 3,6-Dimethyl-3,6-diazaoctyl, 9-Methyl-3,6,9-triazadecyl, 3,6,9-Trimethyl-3,6,9-triazadecyl, 3,6,9-Triazaundecyl und 3,6,9-Trimethyl-3,6,9-triazaundecyl.

C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -CO- unterbrochen sein kann, steht beispielsweise für  
Propan-2-on-1-yl, Butan-3-on-1-yl, Butan-3-on-2-yl und 2-Ethylpentan-3-on-1-yl.

C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -SO<sub>2</sub>- unterbrochen sein kann, steht beispielsweise für  
2-Methylsulfonylethyl, 2-Ethylsulfonylethyl, 2-Propylsulfonylethyl, 2-Isopropylsulfonylethyl, 2-Butylsulfonylethyl, 2- und 3-Methylsulfonylpropyl, 2- und 3-Ethylsulfonylpropyl, 2- und 3-Propylsulfonylpropyl, 2- und 3-Butylsulfonylpropyl, 2- und

## 8

4-Methylsulfonylbutyl, 2- und 4-Ethylsulfonylbutyl, 2- und 4-Propylsulfonylbutyl und 4-Butylsulfonylbutyl.

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy steht z. B. für Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, 5 Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy, tert-Butoxy, Pentoxy, Isopentoxy, Neopentoxy, tert-Pentoxy und Hexoxy.

Der über ein Stickstoffatom gebundene 5- bis 7-gliedrige heterocyclischer Rest, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält und/oder aromatisch sein kann, steht beispielsweise für Pyrrol, 10 Pyrazol, Imidazol, Triazol, Pyrrolidin, Pyrazolin, Pyrazolidin, Imidazolin, Imidazolidin, Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Triazin, Piperidin, Piperazin, Oxazol, Isooxazol, Thiazol, Isothiazol, Indol, Chinolin, Isochinolin oder Chinaldin.

15

C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen, ausgewählt unter -O-, -S-, NR<sup>1</sup>-, -CO- und -SO<sub>2</sub>-, unterbrochen sein kann, wobei das Kohlenstoffgerüst ein- oder mehrfach durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl substituiert sein kann, steht bei- 20 spielsweise für Cyclopentyl, 2- und 3-Methylcyclopentyl, 2- und 3-Ethylcyclopentyl, Cyclohexyl, 2-, 3- und 4-Methylcyclohexyl, 2-, 3- und 4-Ethylcyclohexyl, 3- und 4-Propylcyclohexyl, 3- und 4-Isopropylcyclohexyl, 3- und 4-Butylcyclohexyl, 3- und 4-sec-Butylcyclohexyl, 3- und 4-tert-Butylcyclohexyl, Cycloheptyl, 2-, 3- 25 und 4-Methylcycloheptyl, 2-, 3- und 4-Ethylcycloheptyl, 3- und 4-Propylcycloheptyl, 3- und 4-Isopropylcycloheptyl, 3- und 4-Butylcycloheptyl, 3- und 4-sec-Butylcycloheptyl, 3- und 4-tert-Butylcycloheptyl, Cyclooctyl, 2-, 3-, 4- und 5-Methylcyclooctyl, 2-, 3-, 4- und 5-Ethylcyclooctyl, 3-, 4- und 5-Propylcyclooctyl, 30 2-Dioxanyl, 4-Morpholinyl, 2- und 3-Tetrahydrofuryl, 1-, 2- und 3-Pyrrolidinyl und 1-, 2-, 3- und 4-Piperidyl.

Als Beispiele für bevorzugte tert-Alkylphenoxyreste seien p-(1,1-Dimethylpropyl)phenoxy, p-(1,1-Dimethylbutyl)phenoxy, 35 p-(1,1-Dimethylpentyl)phenoxy, p-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)phenoxy, p-(2-Cyclopentyl-1,1-dimethylethyl)phenoxy, p-(2-Cyclohexyl-1,1-dimethylethyl)phenoxy, p-(2-Cycloheptyl-1,1-dimethylethyl)phenoxy und p-(1,1-Dimethyl-2-(4-morpholinyl)ethyl)phenoxy genannt. Besonders bevorzugt ist p-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)phenoxy. 40 noxy.

Die besonders bevorzugten Naphthalmonoimide, Perylmonoimide, Perylimide, Terrylimide und Quatterrylimide tragen insbesondere folgende basenstabile Substituenten R<sup>2</sup> an den Imidstickstoffatomen:

45

- $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen, ausgewählt unter -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, -CO- und -SO<sub>2</sub>-, unterbrochen sein kann, wobei die Kohlenstoffkette gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit gleichen oder verschiedenen Resten, ausgewählt unter  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy und einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält und/oder aromatisch ist;
- 10  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen, ausgewählt unter -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, -CO- und -SO<sub>2</sub>-, unterbrochen sein kann, wobei das Kohlenstoffgerüst gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl substituiert ist;
- 15 Aryl oder Hetaryl, wie Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenantrenyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyridinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Indolyl, Chinolinyl, Isochinolinyl oder Chinaldinyl, das jeweils ein- oder mehrfach durch  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy, Cyano, -CONH-R<sup>1</sup> und/oder -NH-COR<sup>1</sup> substituiert sein kann.
- 20

Im einzelnen seien für diese Substituenten ergänzend zu den bereits genannten Resten folgende Reste beispielhaft aufgeführt:

- 25  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl steht neben den zuvor genannten Alkylresten weiterhin beispielsweise für Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl und Eicosyl (die Bezeichnungen Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sowie die weiter oben ange-
- 30 führte Bezeichnung Isooctyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen);

- Durch die Gruppierung -O- oder -S- unterbrochenes  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl steht beispielsweise für 3,6,9-Trioxadodecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl und 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl; 3,6,9-Trithiadodecyl, 3,6,9,12-Tetrathiatridecyl und 3,6,9,12-Tetrathiatetradecyl;
- 35

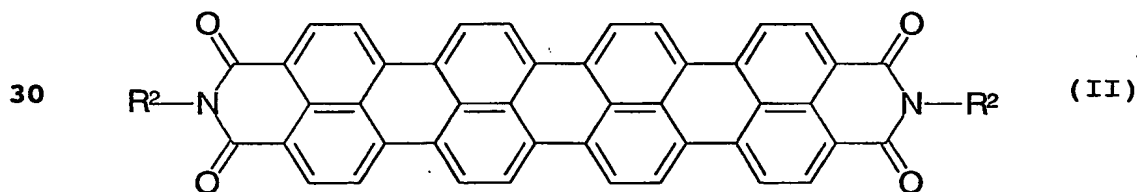
- Die Substituenten -CO-NHR<sup>1</sup> und -NH-COR<sup>1</sup> stehen beispielsweise für Carbamoyl, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, Propylaminocarbonyl, Butylaminocarbonyl, Pentylaminocarbonyl, Hexylaminocarbonyl, Heptylaminocarbonyl, Octylaminocarbonyl, Nonylaminocarbonyl und Decylaminocarbonyl; Formylamino, Acetylamino und Propionylamino;
- 40

- 45 Aryl oder Hetaryl, das jeweils ein- oder mehrfach durch  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy, Cyano, -CONH-R<sup>1</sup> und/oder -NH-COR<sup>1</sup> substituiert sein kann, steht beispielsweise für 2-, 3- und 4-Methylphenyl,

## 10

2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl,  
2-, 3- und 4-Ethylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diethylphenyl,  
2,4,6-Triethylphenyl, 2-, 3- und 4-Propylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5-  
und 2,6- Dipropylphenyl, 2,4,6-Tripropylphenyl, 2-, 3- und 4-Iso-  
5 propylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisopropylphenyl,  
2,4,6-Triisopropylphenyl, 2-, 3- und 4-Butylphenyl, 2,4-, 2,5-,  
3,5- und 2,6-Dibutylphenyl, 2,4,6-Tributylphenyl, 2-, 3- und  
4-Isobutylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisobutylphenyl,  
2,4,6-Triisobutylphenyl, 2-, 3- und 4-sec-Butylphenyl, 2,4-,  
10 2,5-, 3,5- und 2,6-Di-sec-butylphenyl, 2,4,6-Tri-sec-butylphenyl,  
2-, 3- und 4-tert-Butylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Di-tert-  
butylphenyl und 2,4,6-Tri-tert-Butylphenyl; 2-, 3- und 4-Methoxy-  
phenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,4,6-Trimetho-  
xyphenyl, 2-, 3- und 4-Ethoxyphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und  
15 2,6-Diethoxyphenyl, 2,4,6-Triethoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Propoxy-  
phenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dipropoxyphenyl, 2-, 3- und  
4-Isopropoxyphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisopropoxyphenyl  
und 2-, 3- und 4-Butoxyphenyl; 2-, 3- und 4-Cyanophenyl; 3- und  
4-Carboxamidophenyl, 3- und 4-N-(Methyl)carboxamidophenyl und 3-  
20 und 4-N-(Ethyl)carboxamidophenyl; 3- und 4-Acetylaminophenyl, 3-  
und 4-Propionylaminophenyl und 3- und 4-Butyrylaminophenyl.

Besonders bevorzugte Verbindungen A sind solche, in denen P für  
N,N'-disubstituierte Quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäredimide  
25 der Formel II steht



35 wobei R² denn vorstehend genannten, basenstabilen Imidostick-  
stoffatom-Substituenten entspricht.

In besonders bevorzugten Verbindungen A der Formel I, in denen P  
für ein Quaterrylimid II steht, stehen

40 R vorzugsweise für H, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl,  
tert-Butyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, oder Morpholi-  
nyl, besonders bevorzugt für H, Methyl, Ethyl, Butyl oder tert-  
Butyl und insbesondere für tert-Butyl;

45

## 11

R<sup>2</sup> vorzugsweise für substituiertes Phenyl, besonders bevorzugt für ein- bis dreifach mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes Phenyl und insbesondere für 2,6-Diisopropylphenyl;

5 n vorzugsweise für 2 bis 10, besonders bevorzugt für 4 bis 8 und insbesondere für 6; und

m vorzugsweise für 0 bis 4, besonders bevorzugt für 0 bis 2 und insbesondere für 0.

10

Die n tert-Alkylphenoxy-substituenten sowie die m Substituenten Hal sind über das Quaternarylensystem vorzugsweise statistische verteilt. Besonders bevorzugt befinden sich auf den beiden Seiten einer gedachten Achse zwischen den beiden Imid-Stickstoffatomen

15 jeweils gleich viele Substituenten.

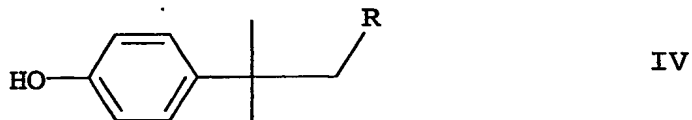
Die Verbindungen der Formel I können mittels eines Verfahrens erhalten werden, bei dem man ein Halogenid der allgemeinen Formel III

20



25 in einem inerten stickstoffbasischen Lösungsmittel in Anwesenheit einer Base mit einem tert-Alkylphenol der allgemeinen Formel IV

30



umsetzt.

35 Als inertes stickstoffbasisches Lösungsmittel eignen sich hierfür insbesondere polare Lösungsmittel, vor allem Stickstoffheterocyclen, wie Pyridin, Pyrimidin, Chinolin, Isochinolin, Chinaldin und vorzugsweise N-Methylpyrrolidon, sowie Carbonsäureamide, wie N,N-Dimethylformamid und N,N-Dimethylacetamid.

40

Die Lösungsmittelmenge beträgt abhängig von der Löslichkeit des Halogenids III üblicherweise 2 bis 40 g, vorzugsweise 4 bis 25 g, Lösungsmittel je g Halogenid II.

45 Als Base sind insbesondere nicht oder nur schwach nukleophile Verbindungen geeignet. Beispiele für solche Basen sind Alkalimetallhydroxide, wie Kalium- und Natriumhydroxid, Alkalimetallcar-

## 12

bonate, wie Kalium- und Natriumcarbonat, sowie Alkalimetallalkoholate tertiärer Alkohole, wie Lithium-, Natrium- und Kaliumtert-butylat, die in wasserfreier Form zum Einsatz kommen.

- 5 In der Regel werden 0,8 bis 1,5, vorzugsweise 1,0 bis 1,2, Mol-äquivalente Base je mol zu substituierendes Halogenatom eingesetzt.

- Die als Ausgangsstoffe eingesetzten Halogenide III sind allgemein  
10 bekannt oder nach bekannten Methoden durch Umsetzung der nichthalogenierten konjugierten polycyclischen Verbindungen mit Halogenierungsmitteln, insbesondere den elementaren Halogenen, erhältlich. Halogenide III, die die Halogenatome an Arylsubstituenten gebunden enthalten, sind bekanntermaßen in der Regel über die  
15 Einführung der halogenierten Arylreste in das polycyclische System zugänglich.

- Das Molverhältnis Halogenid III zu Phenol IV hängt von der Anzahl der zu substituierenden Halogenatome ab. Im allgemeinen verwendet  
20 man 1 bis 2, bevorzugt 1 bis 1,3, mol Phenol IV je mol auszutauschendes Halogenatom im Halogenid III.

Die Reaktionstemperatur liegt üblicherweise im Bereich von 50 bis 200°C, vorzugsweise bei 60 bis 140°C.

25

Es empfiehlt sich, die Umsetzung unter Schutzgas, z.B. Stickstoff oder Argon, durchzuführen.

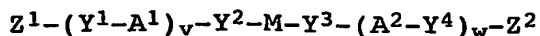
- Die Reaktionszeit beträgt in Abhängigkeit von der Reaktivität des  
30 Halogenids III etwa 2 bis 48 h.

- Durch Auswahl der Reaktionsbedingungen - Menge an Phenol IV und Base sowie der Reaktionstemperatur - kann der Halogenaustausch vorteilhaft gesteuert werden, so daß sowohl Produkte I, in denen  
35 alle Halogenatome ausgetauscht sind ( $m=0$ ), als auch Produkte I, die noch Halogen enthalten, problemlos hergestellt werden können. Gewünschtenfalls kann das Halogen anschließend noch aus dem Produkt I entfernt werden. Aus einem Ausgangsprodukt III können also verschiedene Produkte I nach Wunsch hergestellt werden.

40

- Bei der Komponente B sind bevorzugte Monomere der Gruppe a) in der WO 99/19267 sowie in der deutschen Patentanmeldung P 10203938.0 beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird. Bevorzugt ist das achirale nematische polymerisierbare Monomer der Gruppe a) difunktionell polymerisierbar und  
45 entspricht vorzugsweise der allgemeinen Formel V

13



(V)

worin

- 5  $Z^1$ ,  $Z^2$  für gleiche oder verschiedene reaktive Gruppen stehen, über die eine Polymerisation erfolgen kann, bzw. Reste, die solche reaktiven Gruppen enthalten, wobei es sich bei den reaktiven Gruppen um C=C-Doppelbindungen, C≡C-Dreifachbindungen, Oxiran-, Thii-
- 10 Hydroxy- oder Aminogruppen handelt, wobei C=C-Doppelbindungen besonders bevorzugt sind;

- $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$ ,  $Y^4$  unabhängig voneinander für eine chemische Bindung, O, S, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O-, -CO-S-, -S-CO-, -CO-N(R<sup>3</sup>)-,
- 15 -N(R<sup>3</sup>)-CO-, -N(R<sup>3</sup>)-CO-O-, -O-CO-N(R<sup>3</sup>)-, -N(R<sup>3</sup>)-CO-N(R<sup>3</sup>)-, -CH<sub>2</sub>-O-, -O-CH<sub>2</sub>-, vorzugsweise -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- stehen,

wobei R<sup>3</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht;

- 20 A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> für gleiche oder verschiedene Spacer stehen, beispielsweise lineare C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylengruppen, vorzugsweise C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylengruppen, die durch Sauerstoff, Schwefel, gegebenenfalls einfach substituiertem Stickstoff unterbrochen sein können, wobei diese unterbrechenden Gruppen nicht benachbart sein dürfen; wobei geeignete
- 25 Amins substituenten C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen umfassen, wobei die Alkylketten durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Methyl oder Ethyl substituiert sein können; und wobei besonders bevorzugt A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> für -(CH<sub>2</sub>)-<sub>n</sub> mit n = 2 bis 6 stehen;

- 30 v, w für 0 oder 1 steht;

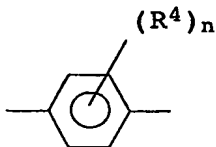
M eine mesogene Gruppe bedeutet, die vorzugsweise die allgemeine Formel VI besitzt:

- 35  $(T-Y^5)_m-T$  (VI)

worin

- T für gleiche oder verschiedene zweiwertige isocycloaliphatische, heterocycloaliphatische, isoaromatische oder heteroaromatische Reste, vorzugsweise 1,4-gebundene unsubstituierte oder 1-
- 40 bis mehrfach, z.B. 1- bis 4-fach, substituierte Benzolringe steht,

45



worin

5  $R^4$  für Fluor, Chlor, Brom,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylcarbonyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylcarbonyloxy, Hydroxy, Nitro, CHO oder CN, vorzugsweise für Chlor, Brom oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl und insbesondere für Methyl steht; und

10  $n$  für eine ganze Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 bis 2 und insbesondere für 0 oder 1 steht;

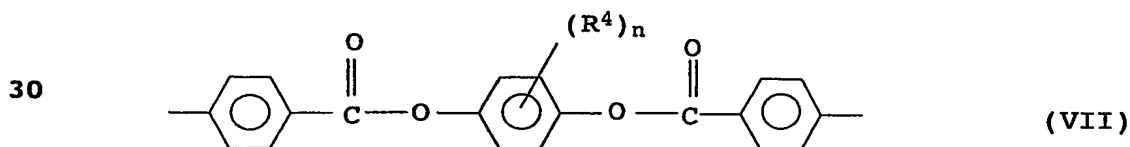
$Y^5$  für gleiche oder verschiedene Brückenglieder  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CH_2-O-$ ,  $-O-CH_2-$ ,  $-CO-S-$ ,  $-S-CO-$ ,  $-CH_2-S-$ ,  $-S-CH_2-$ ,  $-CH=N-$ ,  
15 oder  $-N=CH-$  oder eine direkte Bindung, vorzugsweise  $-CO-O-$  oder  $-O-CO-$  steht, und

$m$  eine ganze Zahl von 0 bis 3, vorzugsweise 0, 1 oder 2, bedeutet.

20

Vorzugsweise enthält die mesogene Gruppe einen substituierten 1,4-Dioxybenzol-Baustein, insbesondere einen Methyl-substituierten 1,4-Dioxybenzol-Baustein.

25 Besonders bevorzugte mesogene Gruppen weisen die folgenden Strukturen VII auf:



worin

35

$R^4$  für Fluor, Chlor, Brom,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylcarbonyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylcarbonyloxy, Hydroxy, Nitro, CHO oder CN steht und

40  $n$  für eine ganze Zahl von 0 bis 4 steht.

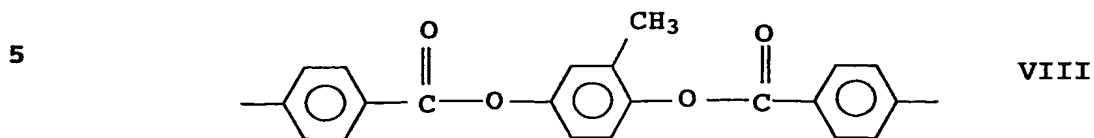
Besonders bevorzugt steht in der mesogenen Gruppe VII  $R^4$  für Chlor, Brom oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, und insbesondere für Methyl und  $n$  für 0 bis 2, insbesondere für 0 oder 1, speziell für 1.

45

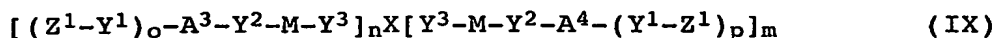


## 15

Ganz besonders bevorzugte mesogene Gruppen weisen folgende Struktur VIII auf:



10 Das chirale polymerisierbare Monomer der Gruppe a) entspricht vorzugsweise der Formel IX



15 wobei

$Z^1$ ,  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$  und M wie oben definiert sind,

$o$ ,  $p$  für 0 oder 1 stehen, wobei  $o$  und  $p$  nicht gleichzeitig für 0 stehen dürfen,

20

$A^3$  und  $A^4$  gleich oder verschieden sind und

$A^3$  wie  $A^1$  definiert ist, wenn  $o=1$  ist oder

25

für eine lineare  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkylengruppe, vorzugsweise  $C_2$ - $C_{12}$ -Alkylengruppe steht, die durch Sauerstoff, Schwefel, gegebenenfalls einfach substituiertem Stickstoff unterbrochen sein kann, wobei diese unterbrechenden Gruppen nicht benachbart sein dürfen; wobei geeignete Aminsubstituenten  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppen umfassen, wobei die Alkylgruppen durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Methyl oder Ethyl substituiert sein können und wobei  $A^3$  besonders bevorzugt für  $CH_3-(CH_2)_l$ -Gruppen mit  $l = 1$  bis 7 steht, wenn  $o=0$  ist;

30

35  $A^4$  wie  $A^1$  definiert ist, wenn  $p=1$  ist bzw.

40

für eine lineare  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkylgruppe, vorzugsweise  $C_2$ - $C_{12}$ -Alkylgruppe, die durch Sauerstoff, Schwefel, gegebenenfalls einfach substituiertem Stickstoff unterbrochen sein kann, wobei diese unterbrechenden Gruppen nicht benachbart sein dürfen; wobei geeignete Aminsubstituenten  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppen umfassen, wobei die Alkylgruppen durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Methyl oder Ethyl substituiert sein können und wobei  $A^3$  besonders bevorzugt für  $CH_3-(CH_2)_l$ -Gruppen mit  $l = 1$  bis 7

45

steht, wenn  $p=0$  ist;

## 16

n, m für 0, 1 oder 2 stehen, wobei die Summe n+m gleich 1 oder 2, vorzugsweise 2, ist; und

X für einen chiralen Rest steht.

5

Von den chiralen Resten X der Verbindungen der allgemeinen Formel IX sind unter anderem aufgrund der leichteren Verfügbarkeit insbesondere solche bevorzugt, die sich von Zuckern, Dinaphthyl- oder Diphenylderivaten sowie optisch aktiven Glykolen, Alkoholen oder Aminosäuren ableiten. Bei den Zuckern sind insbesondere Pentosen und Hexosen und davon abgeleitete Derivate zu nennen.

10

Beispiele für Reste X sind die folgenden Strukturen, wobei die endständigen Striche jeweils die freien Valenzen bedeuten.

15

20

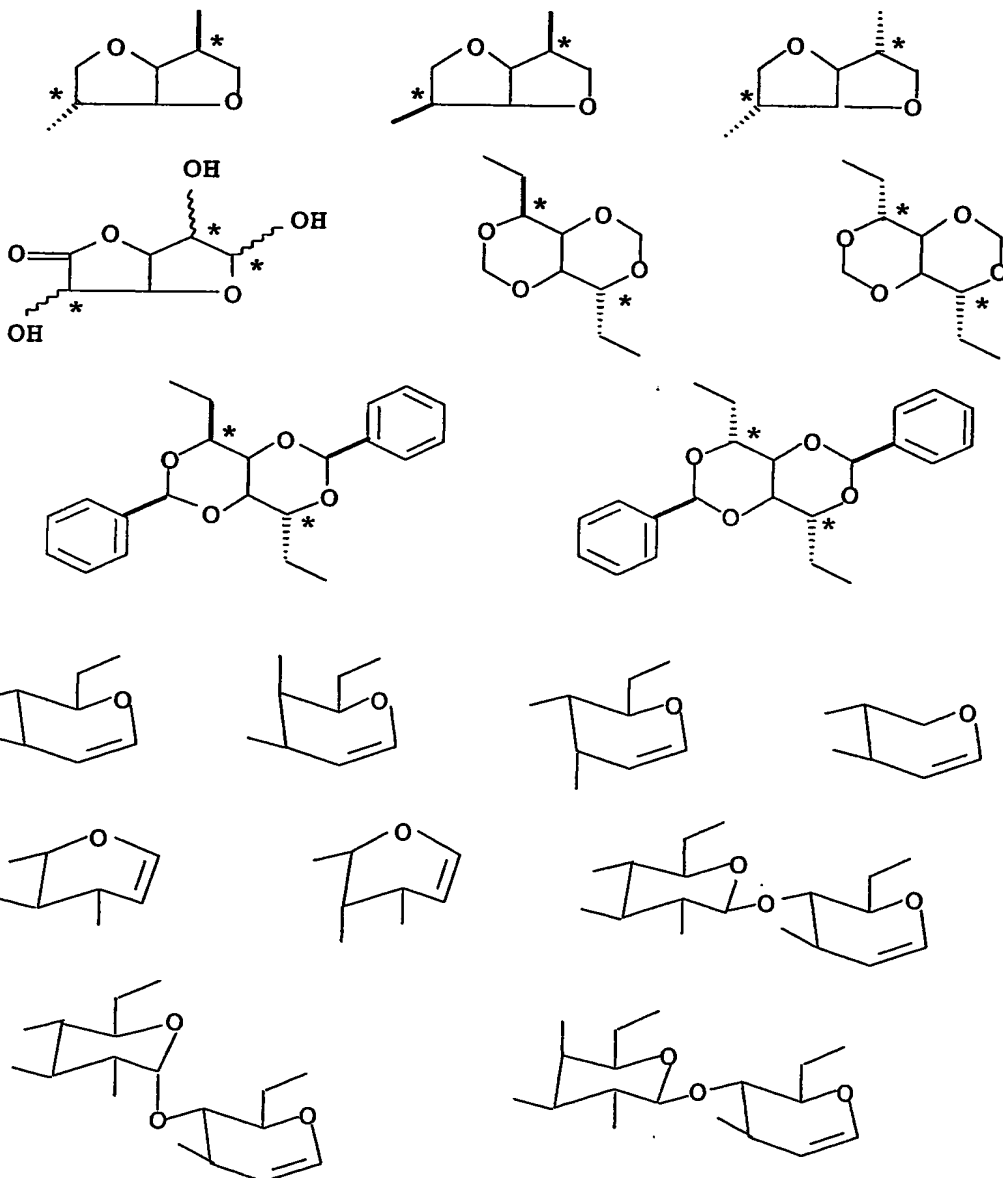
25

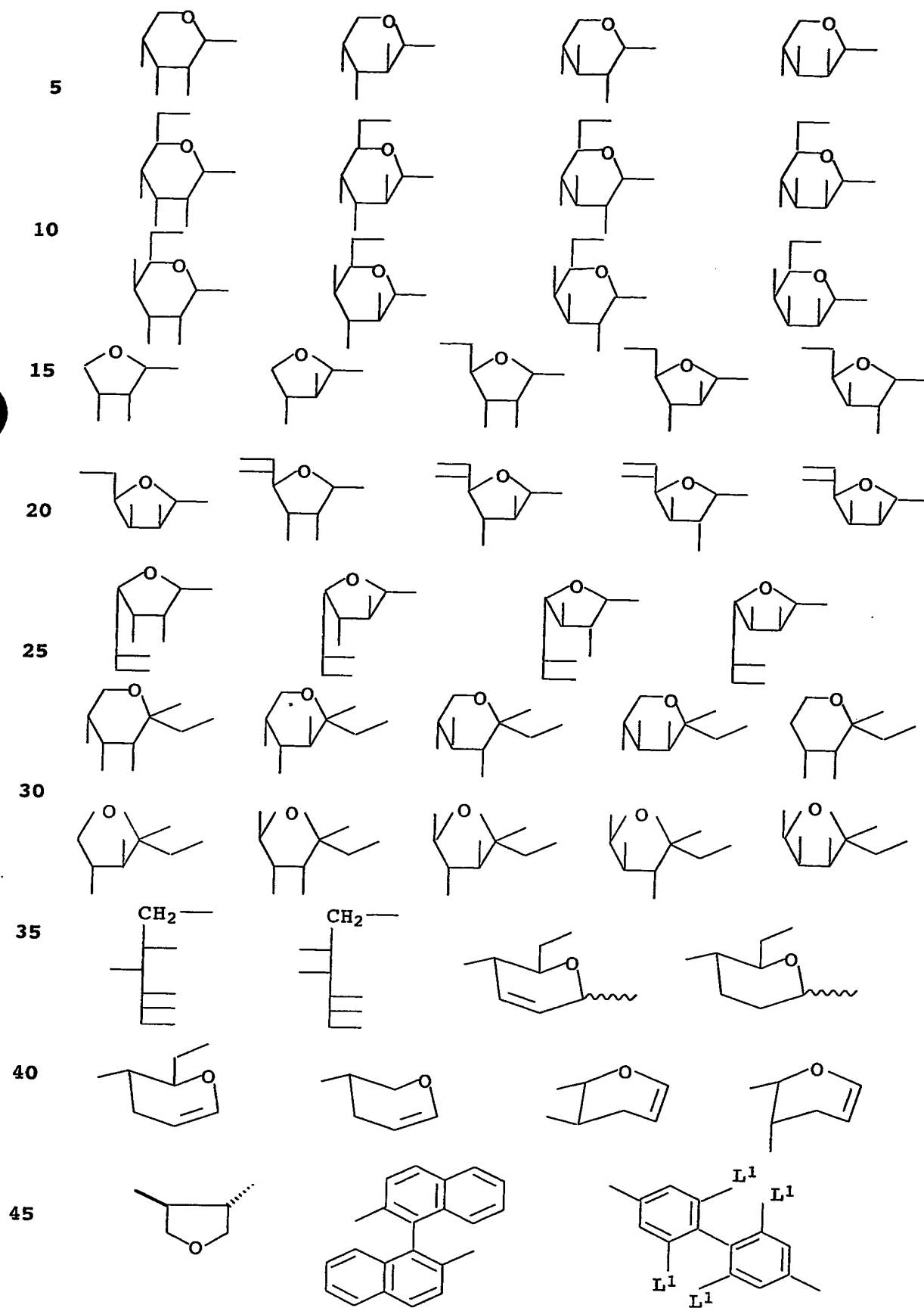
30

35

40

45

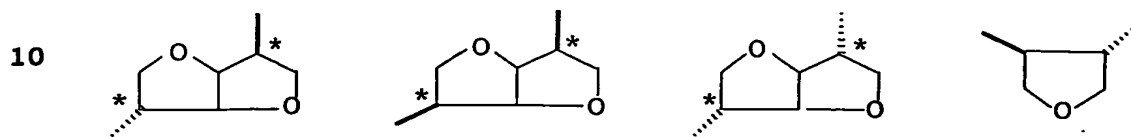




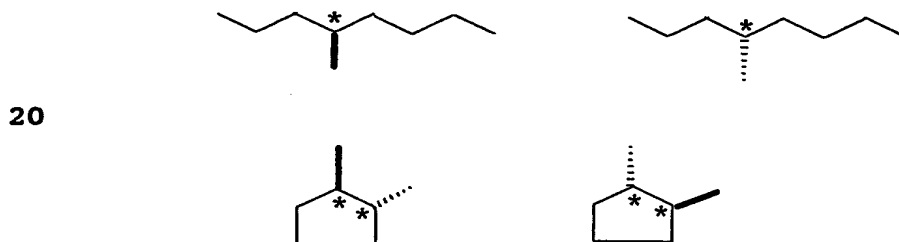
wobei

$L^1$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen,  $COOR^5$ ,  $OCOR^5$ ,  $NHCOR^5$   
 5 ist und  $R^5$  für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder Wasserstoff steht.

Besonders bevorzugt sind

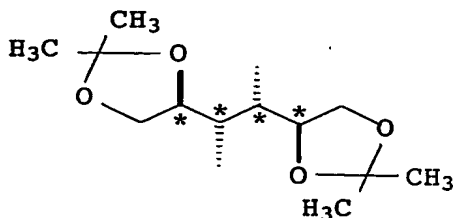


Weiterhin sind auch chirale Gruppen geeignet, die folgende Strukturen aufweisen:



25

30



In obiger Definition für die Gruppen  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$ ,  $A^4$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $L^1$  stehen  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl insbesondere für Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl und Eicosyl;

40  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl steht insbesondere für Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl oder tert-Butyl;

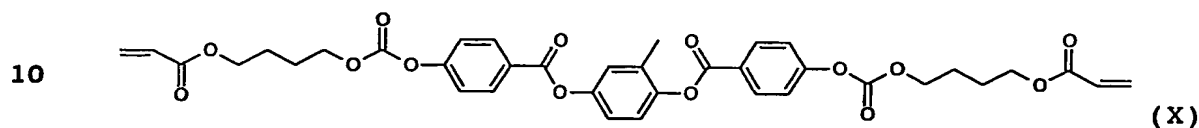
$C_1$ - $C_{20}$ -Alkoxy steht insbesondere für Alkoxygruppen, deren Alkylrest den oben genannten  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylgruppen entspricht; und

45

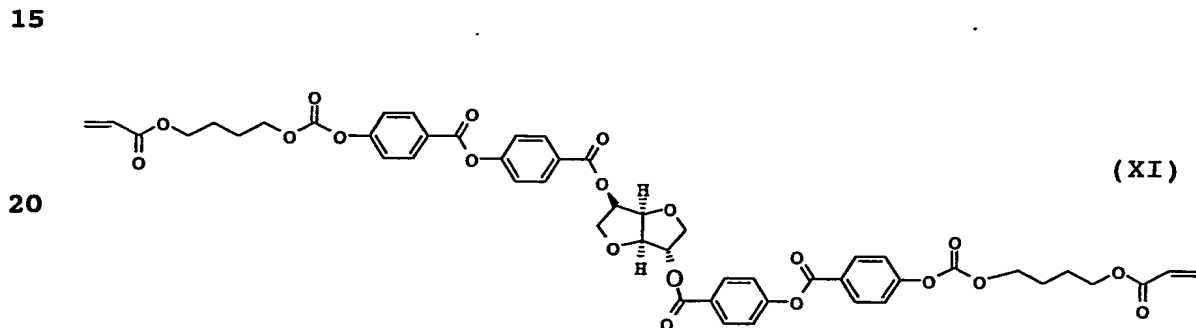
## 19

C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylen steht insbesondere für Alkylengruppen, die dem zweiwertigen Rest der oben genannten C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppen entsprechen, sowie für die linearen C<sub>21</sub>-C<sub>30</sub>-Homologe.

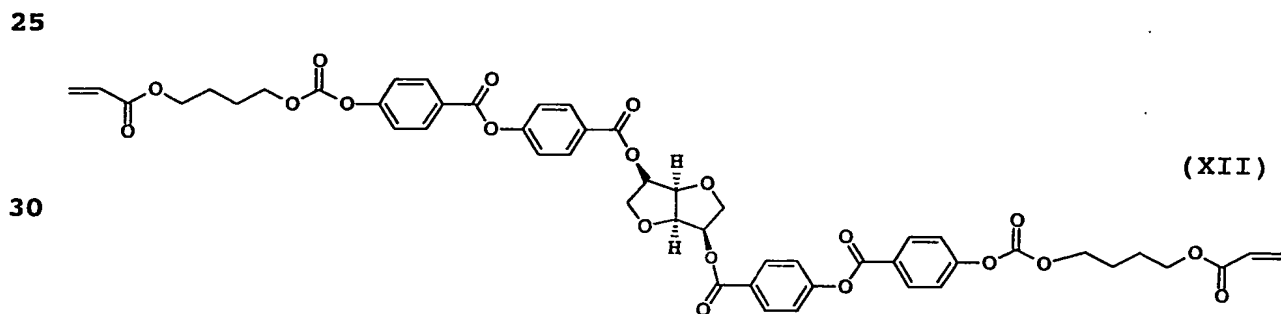
5 In einer besonderen Ausführungsform weist das nematische achirale polymerisierbare Monomer folgende Strukturformel X auf



In einer weiteren besonderen Ausführungsform weist das chirale polymerisierbare Monomer folgende Strukturformel XI oder XII auf



und/oder



35 Das Mengenverhältnis von achiralem nematischem Monomer zu chira-  
lem Monomer wird so gewählt, dass das aus diesen Monomeren ent-  
stehende Polymerisat nach der Orientierung eine Ganghöhe der he-  
likalen Überstruktur aufweist, die einer Wellenlänge im IR-Spek-  
40 tralbereich entspricht. Dabei hängt das Mengenverhältnis von der  
Art der nematischen und chiralen Monomeren ab und muss von Ein-  
zelfall zu Einzelfall bestimmt werden.

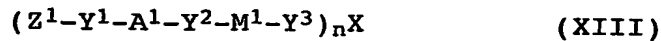
Alternativ kann als Komponente B wenigstens ein cholesterisches  
45 polymerisierbares Monomer der Gruppe b) verwendet werden.

XII

## 20

Bevorzugte Monomere der Gruppe b) sind in der DE-A 19602848 beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird. Insbesondere umfassen die Monomere b) mindestens ein cholesterisches polymerisierbares Monomer der Formel XIII

5



Die Variablen sind dabei wie bei den Monomeren der Gruppe a) definiert. Die bevorzugten Ausgestaltungen gelten entsprechend.

10

Alternativ kann als Komponente B wenigstens ein cholesterisch vernetzbares Polymer der Gruppe c) verwendet werden.

15 Bevorzugte Polymere der Gruppe c) sind cholesterische Cellulose-derivate, wie sie in der DE-A-197 136 38 beschrieben werden, insbesondere cholesterische Mischester von

- (1) Hydroxyalkylethern der Cellulose mit
- 20 (2) gesättigten, aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren und
- (3) ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren.

Besonders bevorzugt sind Mischester, bei denen die über Ether-  
25 funktionen gebundenen Hydroxyalkylreste der Komponente (1) geradkettige oder verzweigte C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Hydroxyalkylreste, insbesondere Hydroxypropyl- und/oder Hydroxyethylreste umfassen. Die Komponente (1) der einsetzbaren Mischester weist vorzugsweise ein Molekulargewicht von etwa 500 bis etwa 1 Million auf. Bevorzugtermaßen  
30 sind die Anhydroglukose-Einheiten der Cellulose mit einem durchschnittlichen molaren Substitutionsgrad von 2 bis 4 mit Hydroxyalkylresten verethert. Die Hydroxyalkylgruppen in der Cellulose können gleich oder verschieden sein. Bis zu 50 % davon können auch durch Alkylgruppen (insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppen) ersetzt  
35 werden. Ein Beispiel hierfür ist die Hydroxypropylmethylcellulose.

Als Komponente (2) der einsetzbaren Mischester sind geradkettige aliphatische C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Carbonsäuren, insbesondere C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Carbonsäuren,  
40 verzweigte aliphatische C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-Carbonsäuren, insbesondere C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-Carbonsäuren oder geradkettige oder verzweigte Halogencarbonsäuren brauchbar. Die Komponente (2) kann auch Benzoesäure oder aromatisch substituierte aliphatische Carbonsäuren, insbesondere Phenyllessigsäure sein. Besonders bevorzugt ist die Kompo-  
45 nente (2) ausgewählt unter Essigsäure, Propionsäure, n-Buttersäure, Isobuttersäure oder n-Valeriansäure, insbesondere unter

## 21

Propionsäure, 3-Cl-Propionsäure, n-Buttersäure oder Isobuttersäure.

Vorzugsweise ist die Komponente (3) ausgewählt unter ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Mono- oder Dicarbonsäuren oder Halbestern einer derartigen Dicarbonsäure, insbesondere  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Mono- oder Dicarbonsäuren oder Halbestern der Dicarbonsäuren.

10 Die Komponente (3) der einsetzbaren Mischester ist besonders bevorzugt ausgewählt unter Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Vinyllessigsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Undecensäure, insbesondere unter Acrylsäure oder Methacrylsäure.

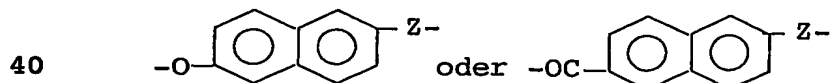
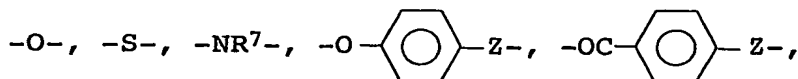
15 Vorzugsweise ist die Komponente (1) mit einem durchschnittlichen molaren Substitutionsgrad von 1,5 bis 3, insbesondere von 1,6 bis 2,7, besonders bevorzugt von 2,3 bis 2,6 mit der Komponente (2) und (3) verestert. Vorzugsweise sind etwa 1 bis 30 %, insbesondere 1 bis 20 % oder 1 bis 10 %, besonders bevorzugt etwa 5 bis  
20 7 % der OH-Gruppen der Komponente (1) mit der Komponente (3) verestert.

Das Mengenverhältnis der Komponente (2) zu Komponente (3) bestimmt die Reflexionswellenlänge des Polymers.

25

Gut geeignete Polymere der Gruppe c) sind außerdem die in der DE-A-197 17 371 beschriebenen, propargylterminierten, cholesterischen Polyester oder Polycarbonate.

30 Bevorzugt unter diesen Verbindungen sind Polyester oder Polycarbonate mit wenigstens einer Propargylendgruppe der Formel  $R^6C\equiv C-CH_2-$ , worin R<sup>6</sup> für H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Aryl oder Ar-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl (z. B. Benzyl oder Phenethyl) steht, die direkt oder über ein Bindeglied an die Polyester oder Polycarbonate gebunden ist. Das  
35 Bindeglied ist vorzugsweise ausgewählt unter



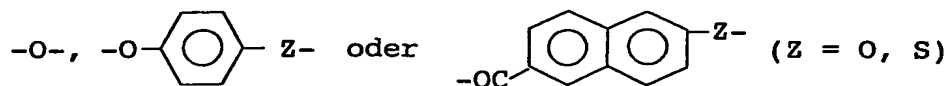
40

(die Propargylgruppe ist an Z gebunden),

worin R<sup>7</sup> für H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl steht, Z für O, S oder NR<sup>8</sup>  
45 steht, und R<sup>8</sup> für H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl steht.

22

Vorzugsweise ist in den Polyestern die Propargylendgruppe über



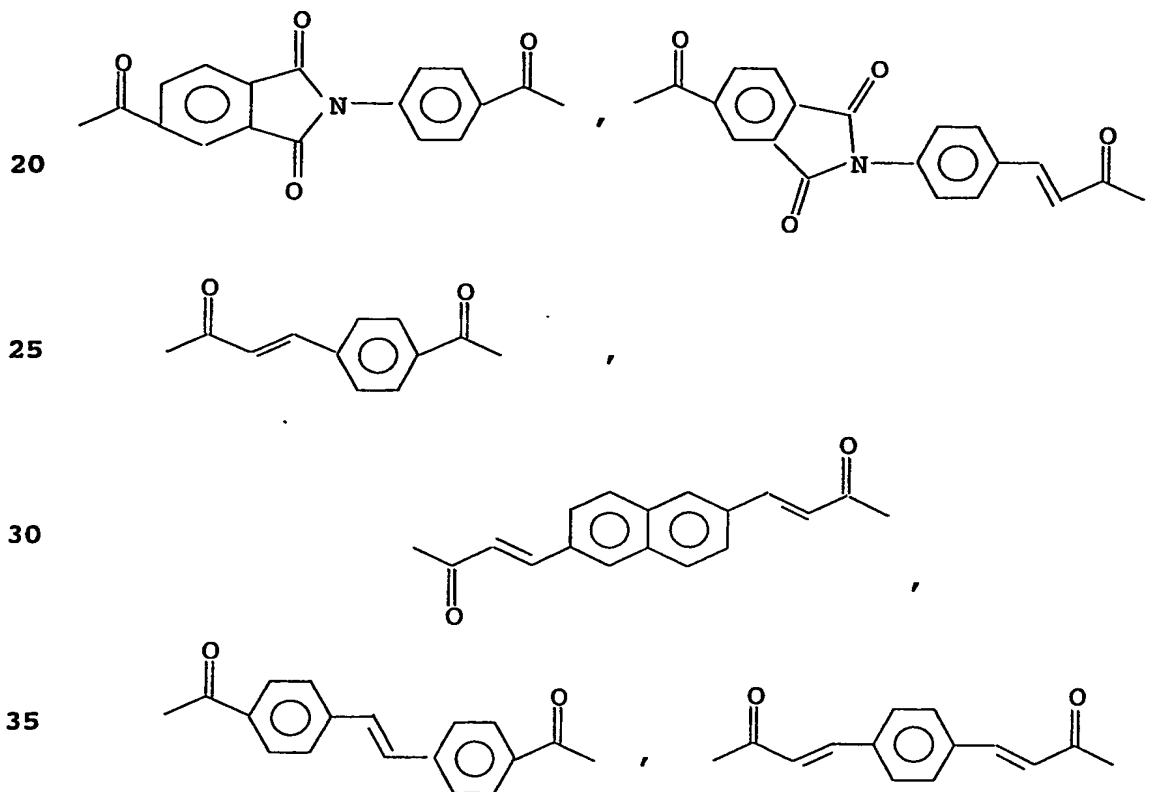
5

gebunden.

Die Polyester enthalten vorzugsweise

- 10 (4) mindestens eine aromatische oder araliphatische Dicarbonsäureeinheit und/oder mindestens eine aromatische oder araliphatische Hydroxycarbonsäureeinheit und  
(5) mindestens eine Dioleinheit.

15 Bevorzugte Dicarbonsäureeinheiten sind solche der Formel

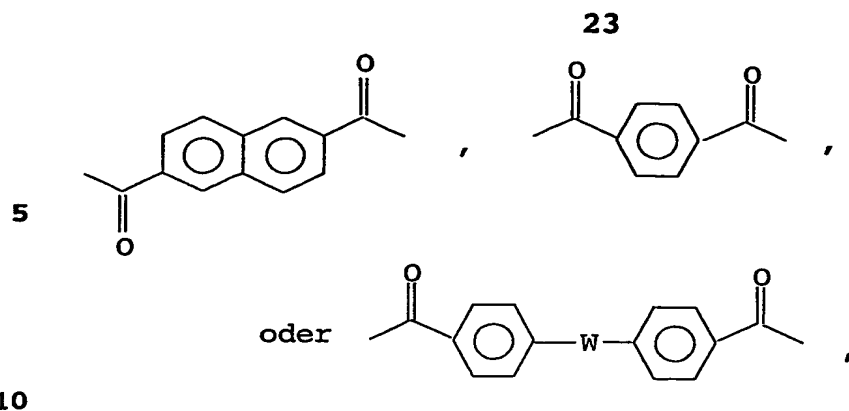


insbesondere solche der Formel

40

45

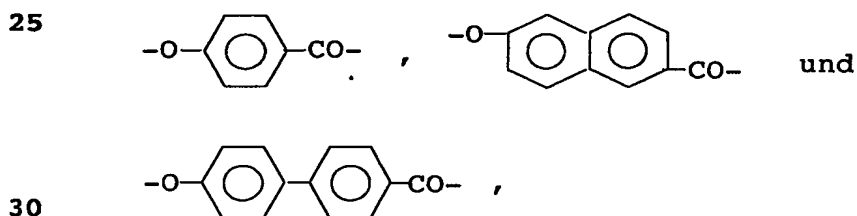




wobei jede der Phenylgruppen bzw. die Naphthylgruppe 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen oder Phenyl, wobei in den obigen Formeln

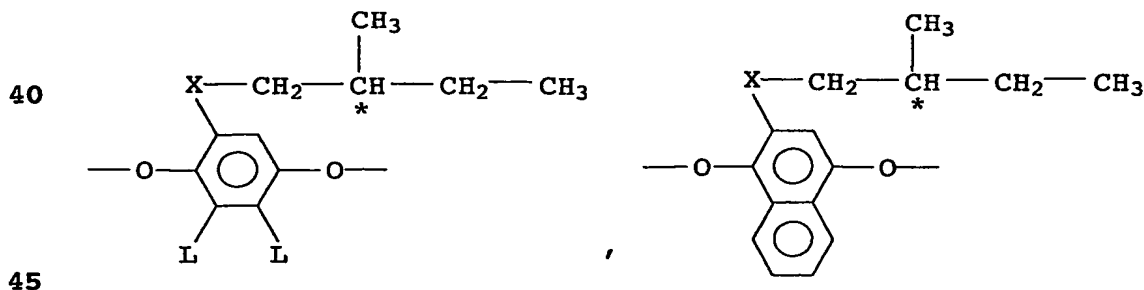
- W für NR<sup>9</sup>, S, O, (CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub> oder eine Einfachbindung steht,  
 R<sup>9</sup> Alkyl oder Wasserstoff bedeutet,  
 s eine ganze Zahl von 1 bis 15 bedeutet, und  
 r und q unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 0 bis 10 stehen.

Bevorzugte Hydroxycarbonsäureeinheiten sind solche der Formel

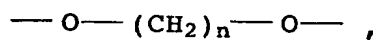
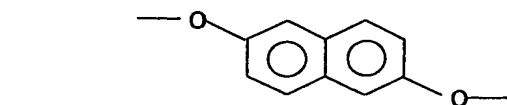
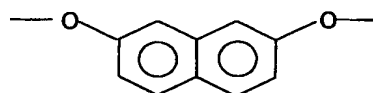
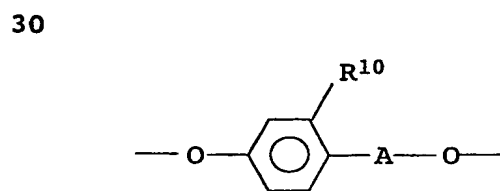
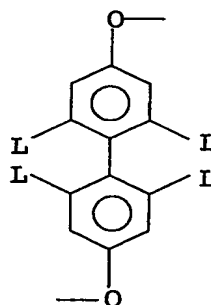
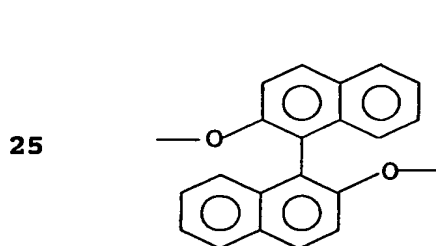
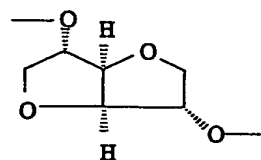
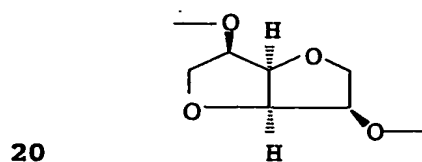
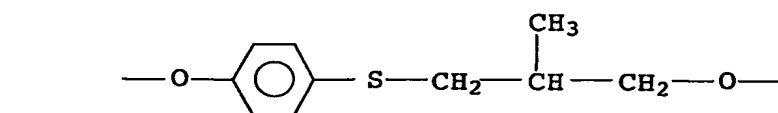
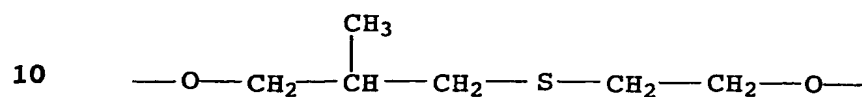
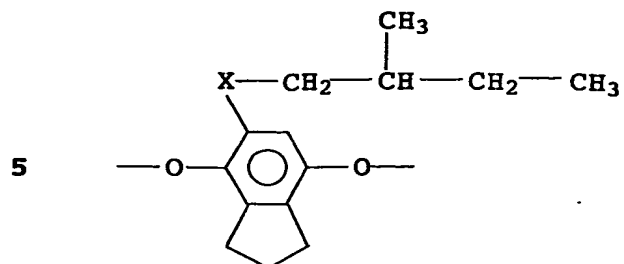


wobei jede Phenylgruppe oder die Naphthylgruppe 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen oder Phenyl.

Bevorzugte Dioleinheiten sind solche der Formel



24

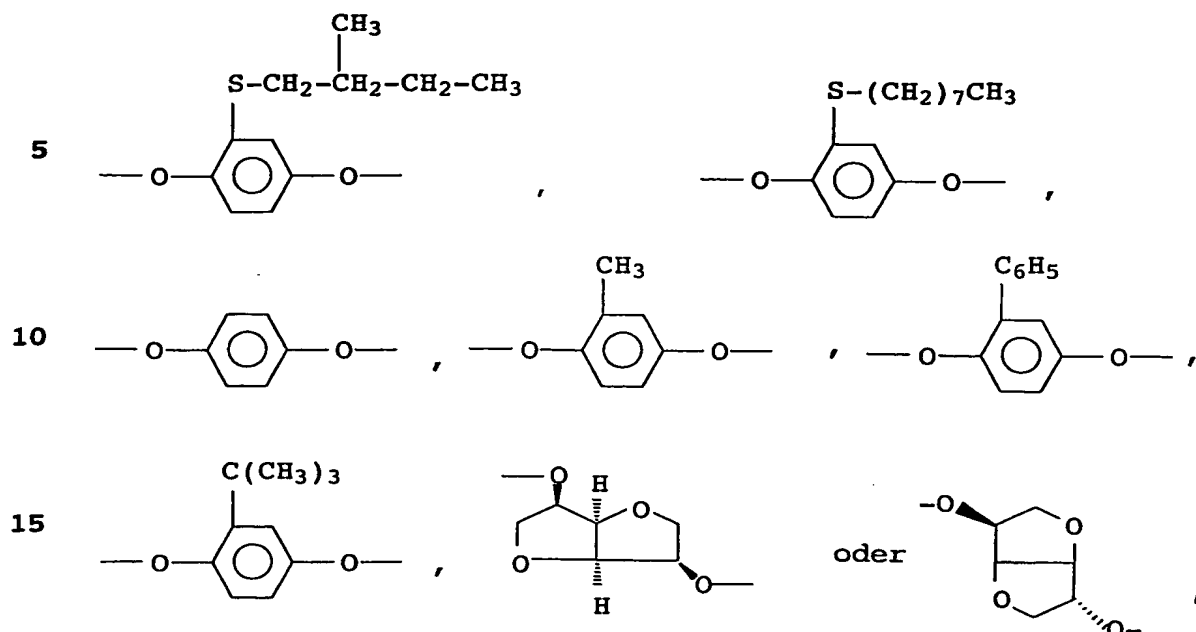


40

insbesondere solche der Formel

45

25

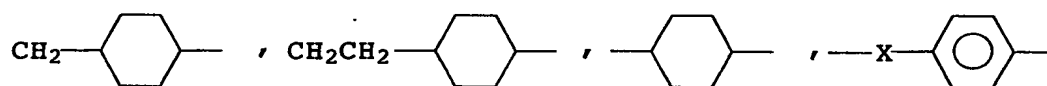


20 wobei in den obigen Formeln

L für Alkyl, Alkoxy, Halogen,  $\text{COOR}^{11}$ ,  $\text{OCOR}^{11}$ ,  $\text{CONHR}^{11}$  oder  $\text{NHCOR}^{11}$  steht,

X für S, O, N,  $\text{CH}_2$  oder eine Einfachbindung steht,

25 A eine Einfachbindung,  $(\text{CH}_2)_n$ ,  $\text{O}(\text{CH}_2)_n$ ,  $\text{S}(\text{CH}_2)_n$ ,  $\text{NR}^{11}(\text{CH}_2)_n$ ,



30 oder bedeutet,

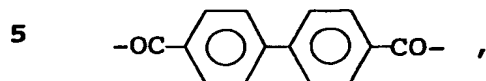
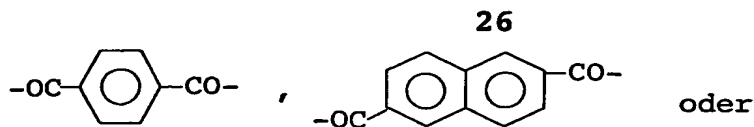
35  $\text{R}^{11}$  Alkyl oder Wasserstoff bedeutet,

$\text{R}^{10}$  Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Phenyl bedeutet und

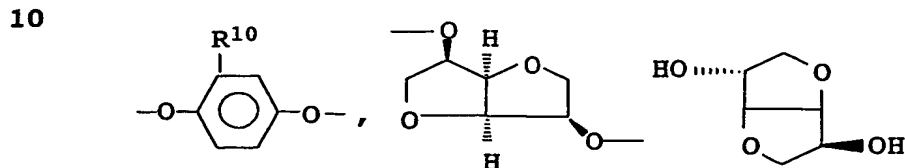
n eine ganze Zahl von 1 bis 15 bedeutet.

Bevorzugt sind Polyester, die mindestens eine Dicarbonsäureein-  
40 heit der Formel

45

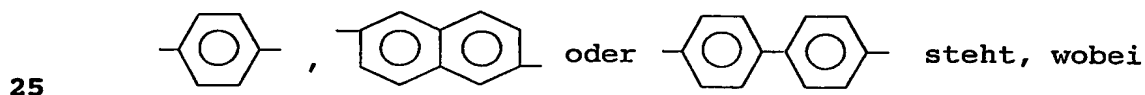


und mindestens eine Dioleinheit der Formel



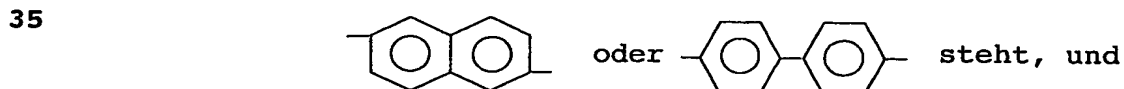
15 wobei  $R^{10}$  für H, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, insbesondere  $CH_3$  oder  $C(CH_3)_3$ , oder Phenyl steht, enthalten.

Weitere bevorzugte Verbindungen sind Diester der Formel  $P-Y-B-CO-$   
 20  $O-A-O-CO-B-Y-P$ , worin P für eine Propargylendgruppe der oben definierten Formel steht, Y für O, S oder  $NR^{12}$  ( $R^{12} = C_1$ - $C_4$ -Alkyl) steht, B für

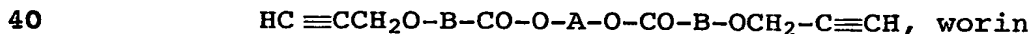


jede Phenylgruppe oder die Naphthylgruppe 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen oder Phenyl, und A (zusammen mit den benachbarten Sauerstoffatomen) für eine der oben genannten Dioleinheiten steht.

Besonders bevorzugte Diester sind solche der oben genannten Formel, in der B für

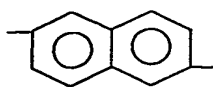


insbesondere Diester der Formel



27

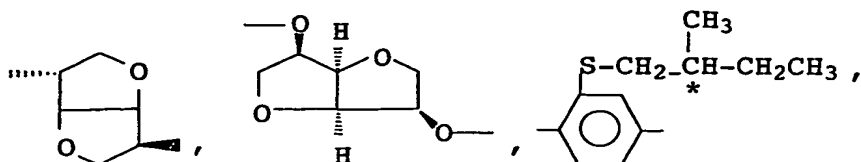
(6) B für



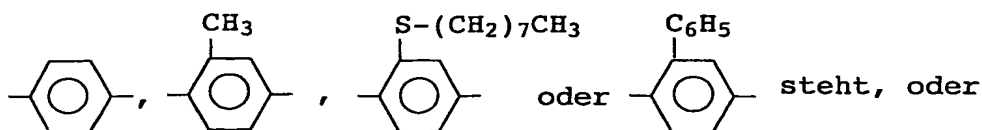
und

5

A für



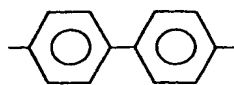
10



oder steht, oder

15

(7) B für



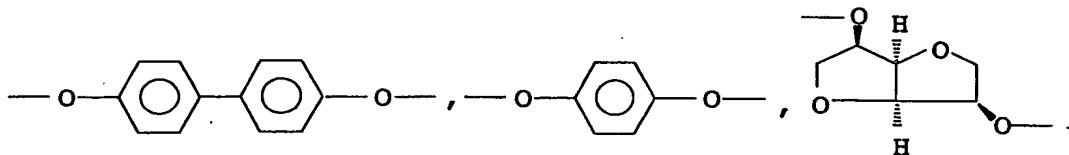
steht, und

A die unter (6) genannten Bedeutungen besitzt.

20

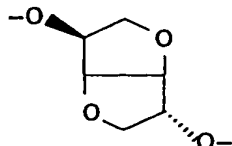
Weitere bevorzugte Verbindungen sind Polycarbonate, die mindestens eine Dioleinheit der oben genannten Formeln, insbesondere der Formeln

25



oder

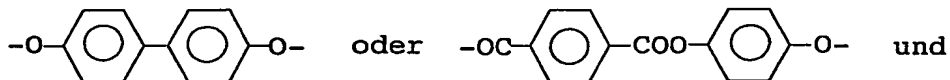
30



eingebaut enthalten.

35

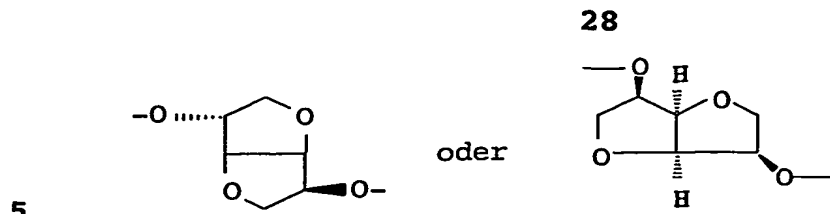
Bevorzugte Polycarbonate sind dabei solche, die als Dioleinheiten mindestens eine mesogene Einheit der Formel



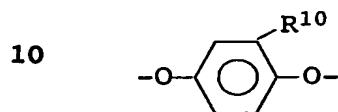
40

mindestens eine chirale Einheit der Formel

45



und gegebenenfalls eine nicht-chirale Einheit der Formel

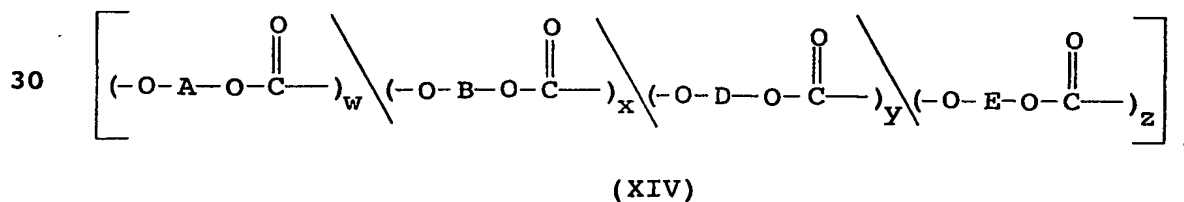


enthalten, wobei  $R^{10}$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzt und  
15 insbesondere für H oder  $CH_3$  steht.

Besonders bevorzugte Polycarbonate sind solche mit Propargylend-  
gruppen der Formel  $HC\equiv CCH_2O-R^{13}-CO$ , worin  $R^{13}$  für



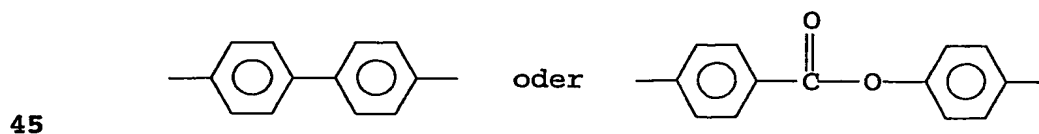
Als Polymere der Gruppe c) sind außerdem cholesterische Polycar-  
bonate, die auch an nicht-terminaler Position photoreaktive Grup-  
pen enthalten, geeignet. Solche Polycarbonate werden in der  
25 DE-A-196 31 658 beschrieben. Sie entsprechen vorzugsweise der  
Formel XIV



35 wobei das Molverhältnis  $w/x/y/z$  etwa 1 bis 20/etwa 1 bis 5/etwa 0  
bis 10/etwa 0 bis 10 beträgt. Besonders bevorzugt ist ein Molver-  
hältnis  $w/x/y/z$  von etwa 1 bis 5/etwa 1 bis 2/etwa 0 bis 5/etwa 0  
bis 5.

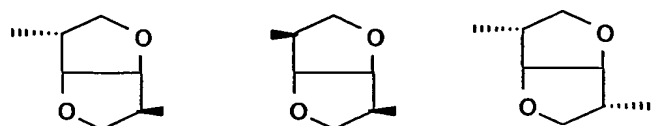
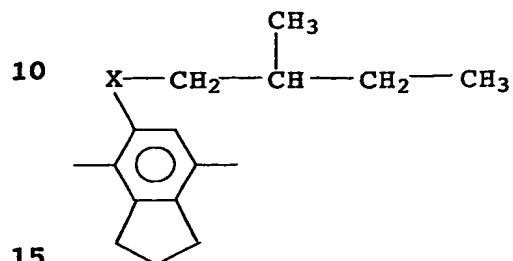
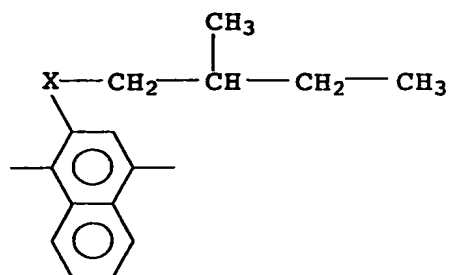
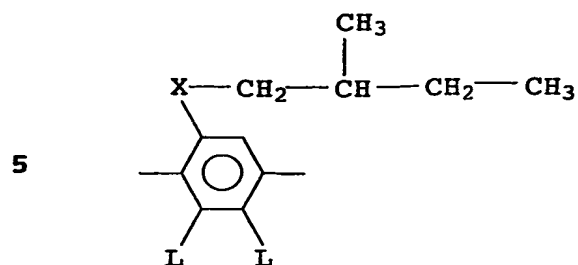
40 In der Formel XIV steht

A für eine mesogene Gruppe der Formel

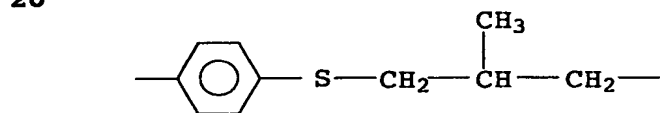
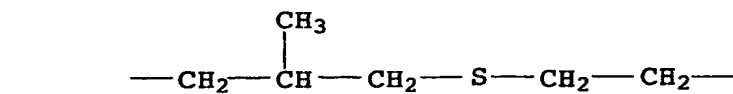


B für eine chirale Gruppe der Formel

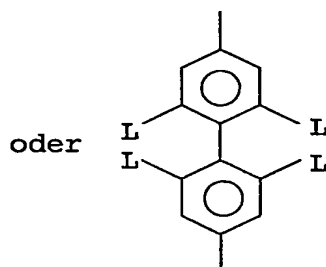
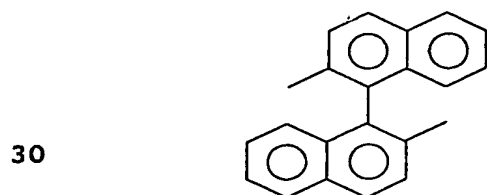
29



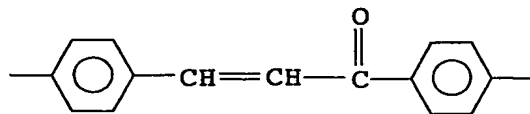
, (Isosorbid) , (Isomannid) , (Isoidid) ,



25

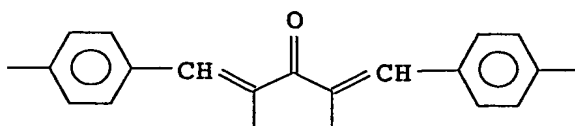


35 D für eine photoreaktive Gruppe der Formel



40

oder



45

und

30

E für eine weitere, nicht-chirale Gruppe der Formel



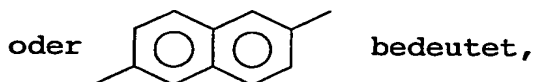
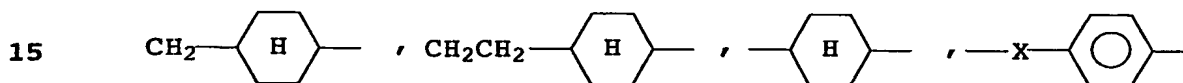
wobei in den obigen Formeln

L für Alkyl, Alkoxy, Halogen, COOR<sup>15</sup>, OCOR<sup>15</sup>, CONHR<sup>15</sup> oder  
10 NHCOR<sup>15</sup> steht,

X für S, O, N, CH<sub>2</sub> oder eine Einfachbindung steht,

R<sup>15</sup> für Alkyl oder Wasserstoff steht,

A eine Einfachbindung, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, S(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, NR(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>,

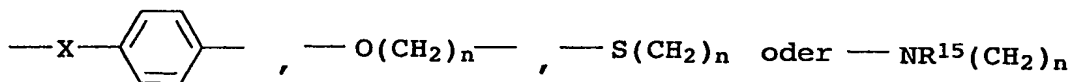


20

R<sup>14</sup> Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Phenyl bedeutet und

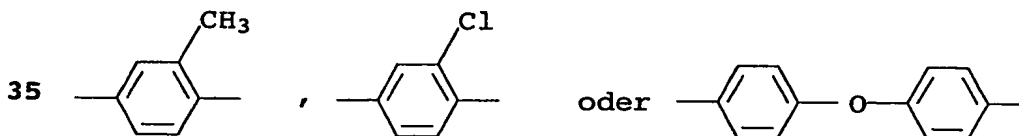
n eine ganze Zahl von 1 bis 15 bedeutet.

25 Wenn R<sup>14</sup> für Alkyl, Halogen und A für eine Einfachbindung stehen  
oder wenn R<sup>14</sup> für H oder Alkyl und A für



30

steht, handelt es sich um löslichkeitsverbessernde Gruppen. Bei-  
spiele hierfür sind



Isosorbid, Isomannid und/oder Isoidid ist die bevorzugte chirale  
Komponente.

40

Der Anteil der chiralen Diolstruktureinheiten liegt bevorzugt im  
Bereich von 1 bis 80 mol-% des Gesamtgehaltes an Diolstrukturein-  
heiten, besonders bevorzugt 2 bis 20 mol-%, je nach gewünschtem  
Reflexionsverhalten.

45

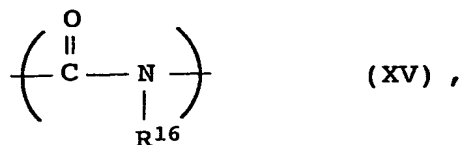


## 31

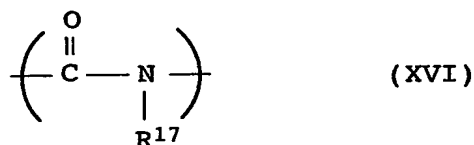
Alternativ kann als Komponente B ein cholesterisches Polymer in einem polymerisierbaren Verdünnungsmittel (Gruppe d)) verwendet werden.

- 5 Bevorzugte Polymere der Gruppe d) sind beispielsweise vernetzbare, cholesterische Copolyisocyanate, wie sie in der US-A-08 834 745 beschrieben werden, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird. Solche Copolyisocyanate weisen wiederkehrende Einheiten der Formeln

10



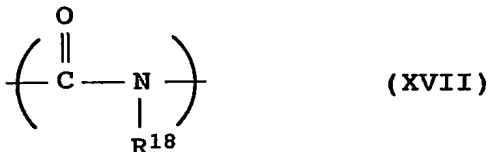
15



20

und gegebenenfalls der Formel

25



worin

30

R<sup>16</sup> für einen chiralen aliphatischen oder aromatischen Rest steht,

R<sup>17</sup> für einen vernetzbaren Rest steht und

35

R<sup>18</sup> für einen achiralen Rest steht.

- Soweit nicht anders angegeben, ist hier unter "Alkyl" (auch in Bedeutungen wie Alkoxy, Dialkyl, Alkylthio etc.) ein verzweigtes und unverzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, vorzugsweise C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-, besonders bevorzugt C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-, insbesondere C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl zu verstehen.

- Vorzugsweise ist R<sup>16</sup> ausgewählt unter (chiralen) verzweigten oder unverzweigten Alkyl-, Alkoxyalkyl-, Alkylthioalkyl-, Cycloalkyl-, Alkylphenyl- oder C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub>-Epoxyalkylresten oder Resten von Estern von C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Fettsäuren mit C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanolen oder C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub>-Dialkylketonen. Der Esterrest kann sowohl über den Fettsäureanteil als auch über

## 32

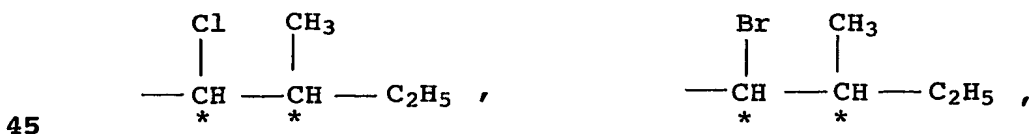
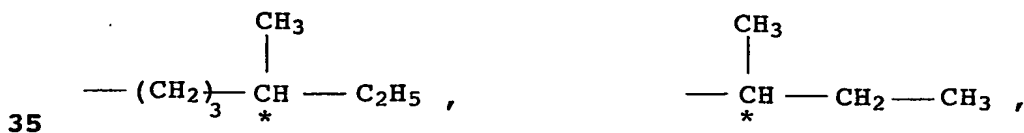
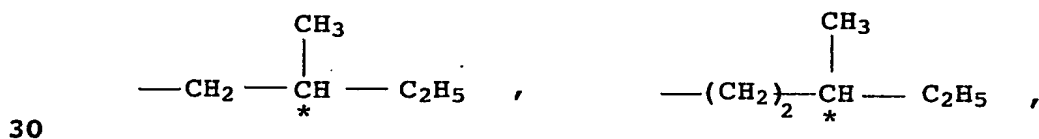
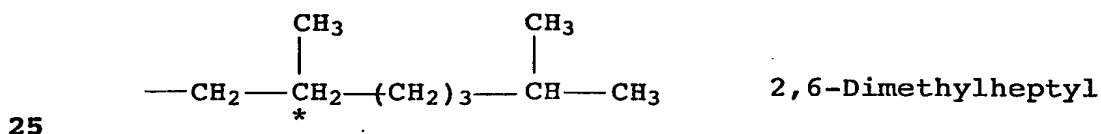
den Alkanolrest an das N-Atom gebunden sein. Der Rest  $R^{16}$  kann 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen, die gleich oder verschieden und ausgewählt sind unter Alkoxygruppen, Di- $C_1$ - $C_4$ -alkylaminogruppen, CN, Halogenatomen oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthiogruppen.

5

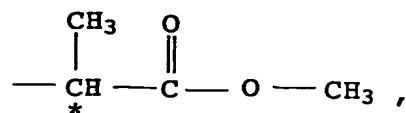
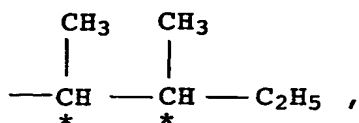
Vorzugsweise ist  $R^{16}$  ausgewählt unter Alkyl, Alkoxyalkyl, Resten von Estern von  $C_1$ - $C_6$ -Fettsäuren mit  $C_1$ - $C_6$ -Alkanolen,  $C_3$ - $C_9$ -Dialkylketonen und epoxidierten  $C_3$ - $C_9$ -Epoxyalkylresten, wobei  $R^{16}$  durch 1 oder 2 Reste substituiert sein kann, die gleich oder verschieden

10 und ausgewählt sind unter Alkoxy, Halogen, CN oder  $CF_3$ . Bevorzugte Substituenten für verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkoxyreste sind ausgewählt unter Alkoxygruppen, Halogenatomen oder CN; für Ester von  $C_1$ - $C_6$ -Fettsäuren mit  $C_1$ - $C_6$ -Alkanolen unter Alkoxygruppen, Halogenatomen, CN oder  $CF_3$  und für  $C_3$ - $C_9$ -Dialkylketone  
15 unter Alkoxygruppen, Halogenatomen oder CN.

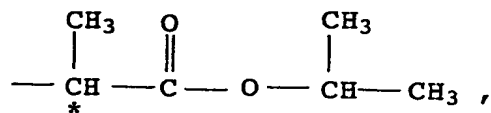
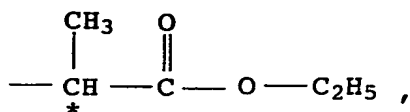
Insbesondere weist die Hauptkette des Restes  $R^{16}$  eine Länge von 3 bis 12, insbesondere 6 bis 10, vorzugsweise 6 bis 8 Gliedern (C-, O- und/oder S-Atome) auf. Besonders bevorzugt sind Reste  $R^{16}$ , die  
20 ausgewählt sind unter



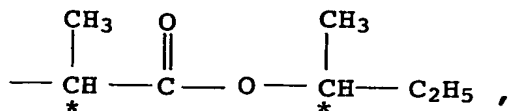
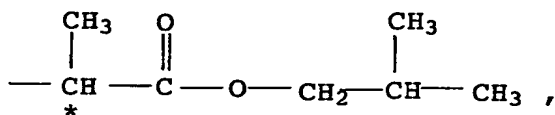
33



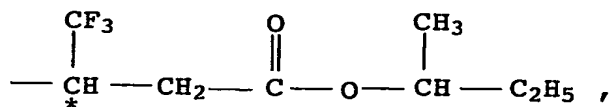
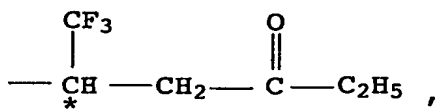
5



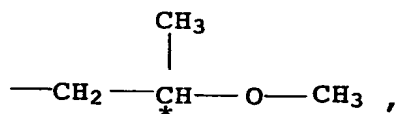
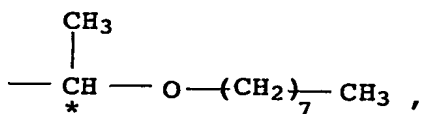
10



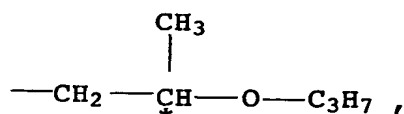
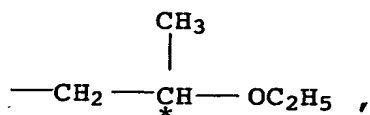
15



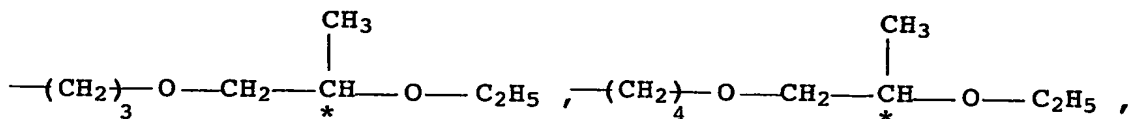
20



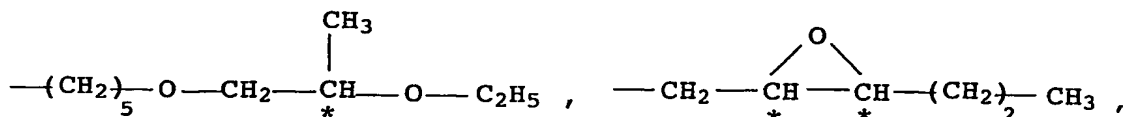
25



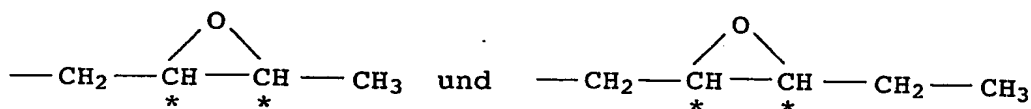
30



35



40



45

## 34

Ganz besonders bevorzugt ist die Komponente XV der einsetzbaren Copolyisocyanate von 2,6-Dimethylheptylisocyanat abgeleitet.

Der Rest R<sup>17</sup> der einsetzbaren Copolyisocyanate ist vorzugsweise  
5 ausgewählt unter C<sub>3</sub>-C<sub>11</sub>-Alkenylresten, C<sub>4</sub>-C<sub>11</sub>-Vinyletherresten (= Vinyl-C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>-Alkylethern), ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>11</sub>-Carbonsäureresten und Estern von ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Monocarbonsäuren mit C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanolen, wobei die Bindung an das N-Atom über den Alkanolrest des Esters erfolgt. Besonders bevorzugt  
10 ist der Rest ausgewählt unter Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, insbesondere unter Ethylacrylat oder Ethylmethacrylat.

15

Der Rest R<sup>18</sup> besitzt vorzugsweise die gleichen Bedeutungen wie der Rest R<sup>16</sup>. Er ist aber achiral, d. h. er weist kein Chiralitätszentrum auf oder liegt als racemisches Gemisch vor.

20 Besonders bevorzugt weist die Hauptkette des Restes R<sup>18</sup> eine Länge von 4 bis 12, insbesondere 6 bis 10, vorzugsweise 6 bis 8 Gliedern (C-, O- und/oder S-Atome) auf. Ganz besonders bevorzugt ist die Komponente XVII der erfindungsgemäßen Copolyisocyanate von n-Hexylisocyanat, n-Heptylisocyanat oder n-Octylisocyanat abge-  
25 leitet.

Die Komponenten XV, XVI und XVII sind vorzugsweise im Molmengenverhältnis XV:XVI:XVII von etwa 1 bis 20 : 1 bis 20 : 50 bis 98, insbesondere etwa 5 bis 15 : 5 bis 15 : 65 bis 90, besonders be-  
30 vorzugtermaßen etwa 15:10:75 vorhanden.

Die Einheiten XV, XVI und XVII können in den einsetzbaren Copolyisocyanaten statistisch verteilt sein.

35 Bevorzugt wird als Komponente B der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ein Gemisch aus wenigstens einem achiralen nematischen polymerisierbaren Monomer und einem chiralen polymerisierbaren Monomer, d. h. Gruppe a), verwendet.

40 Die Verbindung bzw. die Summe der Verbindungen A liegt vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 15 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 7 Gew.-% und speziell 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente B, vor.

45

## 35

Die Zusammensetzung ist vorzugsweise entweder ein inniges Gemisch der Komponenten A und B oder eine Lösung oder Dispersion der Komponenten A und B in einem geeigneten Verdünnungsmittel. Dabei beträgt der Anteil an Verdünnungsmittel vorzugsweise 5 bis 95

- 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 80 Gew.-%, insbesondere 40 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Geeignete Verdünnungsmittel sind für die Verbindungen der Gruppen a) oder b) lineare oder verzweigte Ester, besonders Essigsäureester, cyclische Ether und Ester, Alkohole, Lactone, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol und Cyclohexan, sowie Ketone, Amide, N-Alkylpyrrolidone, besonders N-Methylpyrrolidon, und insbesondere Tetrahydrofuran (THF), Dioxan und Methylethylketon (MEK).

15

Geeignete Verdünnungsmittel für die Polymere der Gruppe c) sind beispielsweise Ether und cyclische Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlorkohlenstoff, Dichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 1-Chlornaphthalin, Chlorbenzol oder 1,2-Dichlorbenzol. Diese Verdünnungsmittel sind besonders für Polyester und Polycarbonate geeignet. Geeignete Verdünnungsmittel für Cellulosederivate sind beispielsweise Ether, wie Dioxan, oder Ketone, wie Aceton. Werden Copolyisocyanate als Polymere der Gruppe d) eingesetzt, ist es sinnvoll, polymerisierbare Verdünnungsmittel, wie in der US-A-08 834 745 beschrieben, zu verwenden. Solche polymerisierbaren Verdünnungsmittel sind beispielsweise

- 30 - Ester  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäuren, insbesondere  $C_3$ - $C_6$ -Mono- oder Dicarbonsäuren, mit  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkanolen,  $C_2$ - $C_{12}$ -Alkandiolen oder deren  $C_1$ - $C_6$ -Alkylether und Phenylether, beispielsweise Acrylate und Methacrylate, Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylacrylat oder -methacrylat sowie 2-Ethoxyethylacrylat oder -methacrylat;
- 35 - Vinyl- $C_1$ - $C_{12}$ -alkylether, wie Vinylethyl-, Vinylhexyl- oder Vinyl-octylether;
- 40 - Vinylester von  $C_1$ - $C_{12}$ -Carbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-laurat;
- $C_3$ - $C_9$ -Epoxide, wie 1,2-Butylenoxid, Styroloxid;
- N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid;

45

## 36

- vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Chlorstyrol, und
  - Verbindungen mit zwei oder mehreren vernetzbaren Gruppen, wie
- 5 Diester von Diolen (einschließlich Polyethylenglykole) mit Acryl- oder Methacrylsäure oder Divinylbenzol.

Beispiele für bevorzugte polymerisierbare Verdünnungsmittel sind 2-Ethoxyethylacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldi-  
10 methacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykolmonomethyletheracrylat, Phenoxyethylacrylat und Tetraethylenglykoldimethacrylat. Ein besonders bevorzugtes polymerisierbares Verdünnungsmittel ist Styrol.

- 15 Auch die Gemische der Gruppen a), b) oder c) können in kleinen Mengen polymerisierbare Verdünnungsmittel enthalten. Bevorzugte, a), b) oder c) zusetzbare, polymerisierbare Lösungsmittel sind Acrylate, insbesondere höherfunktionelle Acrylate wie Bis, Tris- oder Tetraacrylate, besonders bevorzugt hochsiedende Oligoacry-  
20 late. Die bevorzugte Zusatzmenge liegt bei etwa 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemischs.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann zur Einstellung der Viskosität und des Verlaufverhaltens mit zusätzlichen Komponenten  
25 vermischt werden.

- Einsetzbar sind beispielsweise polymere Bindemittel und/oder monomere Verbindungen, die durch Polymerisation in ein polymeres Bindemittel überführt werden können. Als solche Mittel eignen  
30 sich z. B. in organischen Lösungsmitteln lösliche Polyester, Celluloseester, Polyurethane, Silikone, polyether- oder polyestermodifizierte Silikone. Besonders bevorzugt werden Celluloseester wie Celluloseacetobutyrat eingesetzt.

- 35 Auch die Zugabe geringer Mengen geeigneter Verlaufsmittel kann vorteilhaft sein. Einsetzbar sind etwa 0,005 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetztem Cholester. Geeignete Verlaufsmittel sind beispielsweise Glykole, Siliconöle und insbesondere Acrylatpolymere, wie die unter  
40 der Bezeichnung Byk 361 bzw. Byk 358 der Firma Byk-Chemie erhältlichen Acrylatcopolymere und die unter der Bezeichnung Tego flow ZFS 460 der Fa. Tego erhältlichen modifizierten silikonfreien Acrylatpolymere.

- 45 Gegebenenfalls enthält die Zusammensetzung auch Stabilisatoren gegen UV- und Witterungseinflüsse. Hierfür eignen sich zum Beispiel Derivate des 2,4-Dihydroxybenzophenons, Derivate des

## 37

2-Cyan-3,3-diphenylacrylates, Derivate des 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenons, Derivate des Orthohydroxyphenylbenztriazols, Salicylsäureester, Orthohydroxyphenyl-S-triazine oder sterisch gehinderte Amine. Diese Stoffe können allein oder vorzugsweise in Form von Gemischen eingesetzt werden.

Weiterhin kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung, wenn sie photochemisch polymerisiert werden soll, handelsübliche Photoinitiatoren enthalten. Für eine Härtung durch Elektronenstrahlen sind solche nicht notwendig. Geeignete Photoinitiatoren sind beispielsweise Isobutyl-benzoinether, 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, 1-Hydroxycyclohexyl-phenylketon, 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-furan-1-on, Mischungen von Benzophenon und 1-Hydroxycyclohexyl-phenylketon, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, perfluorierte Diphenyltitanocene, 2-Methyl-1-(4-[methylthio]phenyl)-2-(4-morpholinyl)-1-propanon, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on, 4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl-2-hydroxy-2-propylketon, 2,2-Diethoxyacetophenon, 4-Benzoyl-4'-methyldiphenyl-sulfid, Ethyl-4-(dimethylamino)benzoat, Mischungen von 2-Isopropylthioxanthon und 4-Isopropylthioxanthon, 2-(Dimethylamino)ethylbenzoat, d,l-Campherchinon, Ethyl-d,l-campherchinon, Mischungen von Benzophenon und 4-Methylbenzophenon, Benzophenon, 4,4'-Bisdimethylamin-benzophenon, ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl) ( $\eta^6$ -isopropylphenyl)-eisen(II)-hexafluorophosphat, Triphenylsulfonium-hexafluorophosphat oder Mischungen von Triphenylsulfoniumsalzen, sowie Butandiololdiacrylat, Dipropylenglykoldiacrylat, Hexandiololdiacrylat, 4-(1,1-Dimethylethyl)cyclohexylacrylat, Trimethylolpropantriacrylat und Tripropylenglykoldiacrylat.

30

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung einer wie zuvor beschriebenen Zusammensetzung zur Herstellung einer Wärmeisulationsbeschichtung.

35 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Wärmeisulationsbeschichtung, umfassend wenigstens eine orientierte, gehärtete Schicht der erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

Vorzugsweise umfasst die erfindungsgemäße Wärmeisulationsbeschichtung wenigstens ein IR-Strahlung reflektierendes, gehärtetes cholesterisches Polymer, das eine Ganghöhe der helikalen Überstruktur aufweist, die einer Wellenlänge IR-Spektralbereich entspricht.

45

## 38

Das cholesterische Polymer ist beispielsweise durch Orientierung und Härtung einer wie zuvor beschriebenen Komponente B der Gruppe a), b), c) oder d) erhältlich.

- 5 Umfasst die Wärmeisulationsbeschichtung wenigstens zwei Schichten, so weisen die die IR-Strahlung reflektierenden Polymere in den unterschiedlichen Schichten vorzugsweise jeweils unterschiedliche Ganghöhen der helikalen Überstruktur, die Wellenlängen im IR-Spektralbereich entsprechen, und/oder entgegengesetzte Chiralitäten (Händigkeit) auf. Ebenfalls bevorzugt ist es, wenn bei
- 10 einer wenigstens 2-schichtigen Wärmeisulationsbeschichtung die Ganghöhe der helikalen Überstrukturen von jeweils 2, vorzugsweise benachbarten, Schichten gleich, ihre Chiralität jedoch entgegengesetzt ist. Gleichfalls bevorzugt ist es, wenn bei einer wenigstens
- 15 2-schichtigen Wärmeisulationsbeschichtung zwischen zwei Schichten mit helikaler Überstruktur gleicher Ganghöhe und gleicher Chiralität ein Medium vorliegt, das die Drehrichtung des transmittierten zirkular polarisierten Lichtes umkehrt, insbesondere eine sog.  $\lambda/2$ -Folie oder - Platte.
- 20 Vorzugsweise umfasst die Wärmeisulationsbeschichtung 1 bis 10 Schichten, besonders bevorzugt 1 bis 4 Schichten und speziell 2 Schichten. Vorzugsweise unterscheiden sich die beiden Schichten entweder in der Ganghöhe der helikalen Überstruktur oder in der
- 25 Chiralität. Besonders bevorzugt weisen die beiden Schichten die gleiche Ganghöhe der helikalen Überstruktur, jedoch entgegengesetzte Chiralitäten auf.

- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wärmeisulationsbeschichtung, bei dem man eine erfindungsgemäße Zusammensetzung auf ein Substrat aufträgt, gegebenenfalls orientiert und härtet. Die Härtung erfolgt vorzugsweise durch Polymerisation der Monomere der Gruppen a) oder b) oder des Lösungsmittels der Gruppe d) bzw.
- 30 durch Vernetzung des Polymers der Gruppe c).
- 35

- Zur Herstellung weiterer Schichten wird den Vorgang des Aufbringens, Orientierens und Härtens wiederholt, wobei dabei vorzugsweise eine von der ersten Zusammensetzung verschiedene erfindungsgemäße Zusammensetzung verwendet wird, so dass die orientierten, durch Polymerisation der Monomere der Gruppe a) oder b) erhältlichen cholesterischen Polymere bzw. die orientierten cholesterischen Polymere der Gruppe c) oder d) in unterschiedlichen Schichten eine andere Ganghöhe der helikalen Überstruktur und/
- 40 oder eine entgegengesetzte Chiralität aufweisen als diejenigen der ersten Schicht. Alternativ oder ergänzend kann zwischen zwei Schichten mit helikaler Überstruktur gleicher Ganghöhe und glei-
- 45



cher Chiralität ein Medium eingebaut werden, das die Drehrichtung des transmittierten zirkular polarisierten Lichtes umkehrt, insbesondere eine sog.  $\lambda/2$ -Folie oder - Platte.

- 5 Die zuvor gemachten Ausführungen zu den bevorzugten Zusammensetzungen und Wärmeisulationsbeschichtungen gelten hier entsprechend.

Das Substrat ist vorzugsweise transparent. Das transparente Substrat kann beispielsweise ein Glasbaustein, eine Fensterscheibe, Autoscheibe oder eine zu Isolationszwecken auf Glas zu klebende Folie sein.

Das Aufbringen der cholesterischen IR-reflektierenden Schicht auf das Substrat kann mittels üblicher Verfahren erfolgen, beispielsweise mittels Verfahren, die ausgewählt sind unter Luft-Rakelbeschichtung, Rakelbeschichtung, Luftmesserbeschichtung, Quetschbeschichtung, Imprägnierbeschichtung, Umkehrwalzenbeschichtung, Transferwalzenbeschichtung, Gravurbeschichtung, "kiss-coating", Gießbeschichtung, Spraybeschichtung, Spinnbeschichtung oder Druckverfahren, wie Hoch-, Tief-, Flexo-, Offset- oder Siebdruck.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann mit jedem geeigneten Verdünnungsmittel vor dem Aufbringen auf das Substrat verdünnt werden. Geeignete Verdünnungsmittel sind die vorstehend genannten.

Die Härtung der aufgetragenen IR-reflektierende(n) Schicht(en) kann thermisch, photochemisch oder durch Elektronenstrahl erfolgen.

Selbstverständlich muss die Härtung in der cholesterischen Phase und unter Erhalt der cholesterischen Phase erfolgen.

35

Werden mehrere Schichten aufgebracht, können diese jeweils einzeln aufgetragen, gegebenenfalls orientiert, gegebenenfalls getrocknet und gehärtet werden. Es ist jedoch ebenso möglich, mehrere oder auch alle aufzubringende Schichten in einem Auftragsvorgang nass-in-nass auf den zu beschichtenden Gegenstand aufzubringen, gegebenenfalls gemeinsam zu trocknen und danach gemeinsam zu härten. Voraussetzung für das gleichzeitige Auftragen der cholesterischen Schichten ist jedoch, dass es nicht zu einer Interdiffusion zwischen verschiedenen Schichten mit unterschiedlichem Reflexionsverhalten kommt.

45

## 40

Für das gleichzeitige Auftragen der cholesterischen Schichten sind Gießverfahren besonders geeignet, insbesondere Messer- bzw. Rakelgießverfahren, Extrusions- bzw. Abstreifgießverfahren sowie das Kaskadengießverfahren. Die genannten Gießverfahren sind bei-  
5 spielsweise in der DE-A-19 504 930, der EP-A-431 630, der DE-A-3 733 031 sowie der EP-A-452 959 beschrieben, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung ist insbesondere zur Herstellung von farbig getönten Isolierfenstern oder wärmeisolierenden  
10 transparenten Baustoffen oder zur Isolierung von Wohn-, Büro- oder Industriebauten gegen Wärmestrahlung geeignet. Außerdem ist die erfindungsgemäße Zusammensetzung auch zur Verwendung im Automobilsektor, insbesondere zur Herstellung von wärmeisolierenden  
15 farbig getönten Verbundglasscheiben, besonders geeignet. Die mit der erfindungsgemäßen Wärmeisoliationsbeschichtung versehenen Gegenstände sind daher ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

20 Aufgrund der Gegenwart der Verbindung A weist die erfindungsgemäße Wärmeisoliationsbeschichtung eine Farbtönung, vorzugsweise eine bläuliche oder grünliche Farbtönung, auf. Zudem absorbiert Verbindug A vorteilhafterweise IR-Strahlung, so dass die Wärmeisolationseigenschaften der Beschichtung verbessert werden, da  
25 nicht reflektierte IR-Strahlung absorbiert und nicht transmittiert wird.

Die erfindungsgemäße Wärmeisoliationsbeschichtung weist eine nach ISO 9050 bestimmte Transmission von Licht im Wellenlängenbereich  
30 von 350 bis 750 nm von wenigstens 70 %, vorzugsweise wenigstens 72 % auf.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung veranschaulichen, ohne sie jedoch einzuschränken.

35

Beispiel

Als nematisches achirales polymerisierbares Monomer verwendete man eine Verbindung der Formel X.

40

Als chirales polymerisierbares Monomer verwendete man eine Verbindung der Formel XI.

Als Verbindung A verwendete man eine Verbindung der Formel I, worin P für ein Quatterrylimid der Formel II steht, das am Quatterrylengerüst mit 6 tert-Alkylphenoxy-Resten symmetrisch substituiert  
45 ist ( $n = 6$ ) und keine Halogen-Substituenten trägt ( $m = 0$ ) und wo-

## 41

rin R<sup>2</sup> für Alkyl-substituiertes Phenyl steht. Diese Verbindung wird nachfolgend als Ia bezeichnet.

Als Lösungsmittel verwendete man Tetrahydrofuran (THF).

5

Ein Gemisch der Verbindungen X, XI und Ia, des Verlaufsmittels Byk 361 (10%ig; Fa. Byk Chemie) und des Photoinitiators Irgacure 184 der Fa. Ciba in den in Tabelle 1 aufgeführten Konzentrationen in 10 g THF wurde mit einem Rakel in der in Tabelle 1 jeweils

- 10 aufgeführten Nassschichtdicke auf eine PET-Folie aufgetragen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels bei ca. 85 °C bildete sich eine homogene, transparente, grüngetönte Schicht. Diese wurde mittels einer UV-Lampe gehärtet.

15

Tabelle 1

20

Versuch	Menge (X) [g]	Menge (XI) [g]	Menge (Ia) [g]	Menge (Byk 361) [g]	Menge (Irgacure) [g]
A	1,5	-	0,15	0,5	0,2
B	4,5	-	0,45	0,5	0,2
C	4,5	0,245	0,45	0,5	0,2

- 25 Die visuelle Beurteilung ergab die in Tabelle 2 dargestellten Ergebnisse.

30

Tabelle 2

35

40

Versuch	Schichtdicke [µm]	Visuelle Beurteilung
A	4,0	transparent
	5,5	transparent
	7,0	beginnende Trübung
B	3,8	trüb
	5,8	zunehmende Trübung
	7,1	zunehmende Trübung
C	3,5	transparent
	5,3	transparent
	6,6	transparent

45

Die Messung der Transmission bei den Versuchen B und C nach ISO 9050 bestätigte die visuelle Beurteilung. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

	Versuch	Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	$T_{\text{vis}}$ [%]	$T_{\text{sol}}$ [%]
5	B	3,8	59,2	51,6
	C	3,5	72,8	38,8

$T_{\text{vis}}$  = Transmission im Wellenlängenbereich von 350 bis 750 nm

$T_{\text{sol}}$  = Transmission im Wellenlängenbereich von 350 bis 2500 nm

10

Soll-Werte nach ISO 9050:

$T_{\text{vis}} > 70 \%$

$T_{\text{sol}} < 40 \%$

15

20

25

30

35

40

45

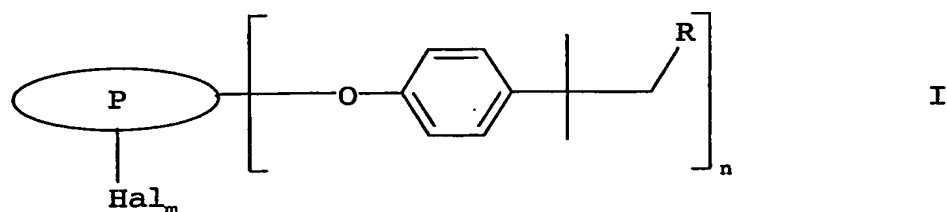
## Patentansprüche

## 1. Zusammensetzung, umfassend

5

i) wenigstens eine Strahlung absorbierende tert-Alkylphenoxy-substituierte polycyclische Verbindung A der allgemeinen Formel I

10



15

worin

20

P für einen gegenüber Basen und Nukleophilen stabilen, gegebenenfalls Arylsubstituenten tragenden, konjugierten polycyclischen Rest steht, der keine Gruppierungen aus der Gruppe -CO-NH-CO-, -COOH und -CO-O-CO- enthält;

25

R für einen C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl-Rest steht, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen, ausgewählt unter -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, -CO- und -SO<sub>2</sub>-, unterbrochen sein kann, wobei die Kohlenstoffkette gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit gleichen oder verschiedenen Resten, ausgewählt unter C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält und/oder aromatisch ist, oder für einen C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl-Rest steht, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen, ausgewählt unter -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, -CO- und -SO<sub>2</sub>- unterbrochen sein kann, wobei das Kohlenstoffgerüst gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl substituiert ist;

30

35

R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl steht;

40

Hal für Chlor und/oder Brom steht;

m eine Zahl von 0 bis 15 bedeutet; und

n eine Zahl von 1 bis 16 bedeutet, wobei die Summe m + n ≤ 16 ist

45

und

ii) wenigstens eine härtbare IR-Reflektor-Komponente B, die

a) wenigstens ein achirales nematisches polymerisierbares Monomer und wenigstens ein chirales polymerisierbares Monomer;

b) wenigstens ein cholesterisches polymerisierbares Monomer;

c) wenigstens ein cholesterisches vernetzbares Polymer; oder

d) wenigstens ein cholesterisches Polymer in einem polymerisierbaren Verdünnungsmittel

enthält.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei in der Verbindung A der allgemeinen Formel I die Gruppierung P einen basenstabilen Rest aus der Gruppe der Naphthaline, Anthracene, Phenanthrene, Tetracene, Perylene, Terrylene, Quatterrylene, Pentarylene, Hexarylene, Anthrachinone, Indanthrone, N-substituierten Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimide, N,N'-disubstituierten Naphthalin-1,8:4,5-tetracarbonsäurediimide, N-substituierten Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimide, N,N'-disubstituierten Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimide, N,N'-disubstituierten Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimide, N,N'-disubstituierten Quatterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäurediimide, Acridine, Carbazole, Dibenzofurane, Dinaphthofurane, Benzimidazole, Benzthiazole, Phenazine, Dioxazine, Chinacridone, Metallphthalocyanine, Metallnaphthalocyanine, Metallporphyrine, Cumarine, Dibenzofuranone, Dinaphthofuranone, Benzimidazolone, Indigoverbindungen, Thioindigoverbindungen, Chinophthalone, Naphthochinophthalone und Diketopyrrolopyrrole bedeutet.

3. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend 0,01 bis 20 Gew.-% Verbindung A, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente B.

4. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente B wenigstens ein achirales nematisches polymerisierbares Monomer und wenigstens ein chirales polymerisierbares Monomer enthält.

## 3

5. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend weiterhin wenigstens einen Hilfstoff, der ausgewählt ist unter Photoinitiatoren, Bindemitteln, Verlaufsmitteln und Stabilisatoren gegen UV- und Witterungseinflüsse.
- 5 6. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung einer Wärmeisulationsbeschichtung.
- 10 7. Wärmeisulationsbeschichtung, umfassend wenigstens eine orientierte, gehärtete Schicht einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
- 15 8. Wärmeisulationsbeschichtung nach Anspruch 7, umfassend wenigstens ein orientiertes, IR-Strahlung reflektierendes, gehärtetes cholesterisches Polymer, das eine Ganghöhe der helikalen Überstruktur aufweist, die einer Wellenlänge im IR-Spektralbereich entspricht.
- 20 9. Wärmeisulationsbeschichtung nach Anspruch 8, umfassend wenigstens 2 Schichten, wobei die die IR-Strahlung reflektierenden Polymere in den unterschiedlichen Schichten jeweils unterschiedliche Ganghöhen der helikalen Überstruktur, die Wellenlängen im IR-Spektralbereich entsprechen, und/oder entgegengesetzte Chiralitäten aufweisen.
- 25 10. Verfahren zur Herstellung einer Wärmeisulationsbeschichtung nach einem der Ansprüche 7 oder 8, bei dem man eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 auf ein Substrat aufträgt, gegebenenfalls orientiert und härtet.
- 30 11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die Härtung durch Polymerisation der Monomere der Gruppen a) oder b) oder des Lösungsmittels der Gruppe d) bzw. Vernetzung des Polymers der Gruppe c) erfolgt.
- 35 12. Mit einer Wärmeisulationsbeschichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 9 versehene Gegenstände.

40

45

## Zusammenfassung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zur Herstellung einer Wärmeisulationsbeschichtung, die wenigstens eine Strahlung absorbierende Verbindung und wenigstens eine IR-Reflektor-Komponente umfasst, eine Wärmeisulationsbeschichtung, die diese orientierte, gehärtete Zusammensetzung umfasst, und ein  
10 Verfahren zu deren Herstellung.

15

20

25

30

35

40

45